

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Bruna dos Santos Rosa

**ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE MISTURAS DE  
POLIURETANO TERMOPLÁSTICO COM ADITIVOS  
CONDUTORES**

Florianópolis  
2014



Bruna dos Santos Rosa

**ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE MISTURAS  
POLIURETANO TERMOPLÁSTICO COM ADITIVOS  
CONDUTORES**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra.

Florianópolis  
2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Rosa, Bruna

Estrutura e Propriedades de Misturas de Poliuretano  
Termoplástico com Aditivos Condutivos / Bruna Rosa ;  
orientador, Guilherme Mariz de Oliveira Barra -  
Florianópolis, SC, 2014.

94 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. misturas  
poliméricas. 3. polipirrol. 4. condutividade elétrica. 5.  
blindagem eletromagnética. I. , Guilherme Mariz de  
Oliveira Barra. II. Universidade Federal de Santa  
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais. III. Título.

Bruna dos Santos Rosa

**ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE MISTURAS DE  
POLIURETANO TERMOPLÁSTICO COM ADITIVOS  
CONDUTORES**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de  
Mestra, e aprovada em sua forma final pelo Programa Pós-Graduação  
em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 26 de fevereiro de 2014.

---

Prof. Antonio Pedro Novaes de Oliveira, Dr.  
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

---

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr.  
Orientador  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Valderes Drago, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. João Batista Rodrigues Neto, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof.<sup>a</sup> Janaina da Silva Crespo, Dra.  
Universidade de Caxias do Sul



Aos meus pais, Lucimeri e Márcio  
Antônio e à minha irmã, Bianca.





## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer ao meu orientador, e também amigo, Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, pela disponibilidade na orientação deste trabalho, por toda a ajuda sempre que necessária e pelos ensinamentos passados desde a graduação.

À Professora, Bluma Soares, UFRJ, pelo auxílio na realização das análises de blindagem eletromagnética.

Ao Professor Gean Salmoria, pelo uso do equipamento para as análises dinâmico-mecânicas.

À Sílvia Ramôa, pela amizade, e pela ajuda na parte experimental do trabalho.

Aos meus colegas do laboratório de Polímeros e Compósitos: Claudia Merlini, Mylena Carrijo, Giseli Contrí, Adriana Silveira, Daliana Müller, Susana Palmeira e Rodrigo Cercená pelo ótimo ambiente de trabalho e pelos momentos de descontração e ajuda.

À Karen Possoli, por ser a melhor amiga que se pode ter.

Aos meus pais Lucimeri Rosa e Márcio Rosa, e irmã, Bianca Rosa, que sempre me incentivaram e apoiaram em todos os momentos da minha vida, e que sempre estiveram comigo e acreditaram em mim.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo apoio financeiro.

E a todos que contribuíram de alguma forma para que este trabalho fosse realizado.



O futuro pertence àqueles que acreditam  
na beleza de seus sonhos.  
(Eleanor Roosevelt)



## RESUMO

A obtenção de misturas poliméricas que associem as propriedades de polímeros de engenharia e as propriedades físico-químicas de materiais semicondutores tem atraído a atenção de vários grupos de pesquisa devido ao grande potencial em aplicações tecnológicas, tais como: blindagem eletromagnética, dissipação de cargas estáticas, sensores químicos, biosensores e sensores eletromecânicos. Várias estratégias têm sido adotadas para obter materiais com tais propriedades, uma delas muito utilizada é a incorporação de aditivos condutores de eletricidade em matrizes de elastômeros termoplásticos. O negro de fumo condutor (NFC) é um material tradicionalmente utilizado como aditivo condutor para ser incorporado em polímeros isolantes por possuir elevada área superficial e condutividade elétrica da ordem de  $1 \text{ S.cm}^{-1}$ . Entretanto, o polipirrol (PPy) vem sendo intensamente utilizado como aditivo condutor por possuir estabilidade térmica, condutividade elétrica que pode ser controlada conforme seu estado de oxidação e ser facilmente sintetizado em meio aquoso. Neste trabalho, misturas poliméricas condutoras de eletricidade de poliuretano termoplástico (TPU) com diferentes concentrações em massa de NFC ou PPy foram preparadas por mistura por fusão, em um reômetro de torque. A estrutura e propriedades das misturas foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (SEM-FEG), espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), análise dinâmico-mecânica e termogravimetria (TG). A estabilidade térmica das misturas obtidas foi modificada com a adição do polipirrol e do negro de fumo, assim como as propriedades viscoelásticas. Foram atingidos valores de condutividade próximos a dos aditivos condutores puros e verificou-se que esses materiais são promissores para o uso em blindagem eletromagnética.

**Palavras-chave:** negro de fumo, condutividade elétrica, polipirrol, blindagem eletromagnética, misturas poliméricas.



## ABSTRACT

There is a great interest in developing conducting polymer blends due to the possibility to combine the engineering polymer properties with the physical and chemical properties of semiconductor materials. These materials have been used for several technological application, such as electromagnetic shielding, static charge dissipation, chemical sensors, biosensors and electromechanical sensors. Many strategies have been employed to obtain materials with such properties, a commonly used technique is the incorporation of conductive additives into thermoplastic elastomer matrix. Among the conductive additives, polypyrrole (PPy) has been studied extensively because of its thermal stability, electrical conductivity which can be controlled by the oxidation state and ease of synthesis in aqueous solution. Furthermore, the conductive carbon black (CB) is another conductive additive to obtain conductive composites due to its high surface area and good electrical conductivity which is around  $1 \text{ S.cm}^{-1}$ . In this work, electric conductive polymer blends composed of thermoplastic polyurethane (TPU) with different weight concentrations of conductive additives were prepared by melt mixing in a torque rheometer. The additives and composites morphologies were analyzed by scanning electron field emission microscopy (FEG - SEM). The structure and properties of these materials were also evaluated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), dynamic mechanical analysis and thermogravimetry (TG). The thermal stability of the obtained mixtures as well as viscoelastic properties were modified with the addition of polypyrrole and carbon black into TPU matrix. The electrical conductivity of the composites is quite similar to that found for neat conductive additives. The results obtained in this work reveal that these composites are promising materials for electromagnetic shielding applications.

**Keywords:** carbon black, electrical conductivity, polypyrrole, electromagnetic shielding, polymer blends.





## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Variação da condutividade elétrica das MPCEs em função da % em massa do aditivo condutor.....	28
Figura 2 - Esquema ilustrativo do efeito da razão aspecto na formação de caminhos condutores e redução do limiar de percolação.....	30
Figura 3 - Estrutura química da unidade de repetição dos principais polímeros conjugados.....	31
Figura 4 - Estrutura eletrônica do (a) polipirrol neutro, (b) polipirrol parcialmente dopado (c) polipirrol totalmente dopado.....	32
Figura 5 - Esquema da estrutura do negro de fumo.....	34
Figura 6 - Representação das fases flexível e rígida de TPEs.....	36
Figura 7 - Estrutura química da unidade de repetição do TPU à base de poliéster.....	37
Figura 8 - Tipos de interações da onda eletromagnética com um material atenuador.....	38
Figura 9 - Esquema da obtenção do polipirrol com o uso do cloreto férrico hexahidratado.....	42
Figura 10 - Esquema da unidade de repetição do PPy dopado com DBSA.....	43
Figura 11- Equipamento para medir condutividade elétrica pelo método do eletrômetro.....	45
Figura 12 - Esquema do equipamento para medida de condutividade elétrica pelo método 4 pontas.....	46
Figura 13 - Curvas de TG para os aditivos condutores NFC, PPy e NFC.PPy.....	49
Figura 14 - Imagens obtidas por SEM-FEG para os aditivos condutores NFC (A1 e A2), NFC.PPy (B1 e B2) e PPy (C1 e C2).....	50
Figura 15 - Espectros de infravermelho para o TPU e misturas com 10% de aditivo condutor.....	51
Figura 16 - Deconvolução das bandas de deformação do C=O para o espectro de TPU.....	53
Figura 17 - Deconvolução das bandas de deformação do C=O para o espectro de TPU e das misturas com 5% em massa de NFC e NFC.PPy e 10 % em massa de PPy.....	54
Figura 18 - Curvas de TG para o TPU e misturas de TPU/NFC, TPU/PPy e TPU/NFC.PPy com 10% em massa de aditivos condutores.....	57
Figura 19 - Curvas de DTG para o TPU e misturas de TPU/NFC, TPU/PPy e TPU/NFC.PPy com 10% em massa de aditivos condutores.....	57

Figura 20 - Variação do módulo de armazenamento ( $E'$ ), Tangente $\delta$ e módulo de perda ( $E''$ ) em função da temperatura para o TPU e as misturas de 5 e 15 % em massa de NFC.....	60
Figura 21 - Variação do módulo de armazenamento ( $E'$ ), Tangente $\delta$ e módulo de perda ( $E''$ ) em função da temperatura para o TPU e as misturas de 5 e 15 % em massa de NFC.PPy.....	61
Figura 22 - Variação do módulo de armazenamento ( $E'$ ), Tangente $\delta$ e módulo de perda ( $E''$ ) em função da temperatura para o TPU e as misturas de 10 e 20 % em massa de PPy.....	62
Figura 23 - Imagens de SEM-FEG para os compósito com 10% em massa de NFC (A,B), PPy (C,D) e NFC.PPy (E,F).....	63
Figura 24 - Imagens de SEM-FEG para misturas com 15% em massa de NFC (A) e 15% em massa de NFC.PPy (B), vezes e misturas com 30% em massa de PPy (C) vezes.....	64
Figura 25 - Comportamento da condutividade elétrica em função da concentração de aditivo condutor nas misturas.....	65
Figura 26 - Gráfico do $\log \sigma$ versus $\log (f-f_p)$ para as misturas de TPU/PPy.....	67
Figura 27 - Eficiência de blindagem em função da frequência do TPU e das misturas com 15 e 20% em massa de NFC.....	69
Figura 28 - Eficiência de blindagem em função da frequência do TPU e das misturas com 30 e 40 % em massa de PPy.....	70
Figura 29 - Eficiência de blindagem em função da frequência do TPU e das misturas com 15 e 20 % em massa de NFC.PPy.....	71
Figura 30 - Frações de eficiência de blindagem por reflexão e absorção das misturas para as diferentes concentrações de aditivos condutores.....	72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição em massa das misturas obtidas.....	44
Tabela 2 – Principais bandas de absorção do espectro de FTIR para o TPU, correspondentes aos segmentos e grupos funcionais respectivos.....	52
Tabela 3 – Resultados da deconvolução das bandas de deformação do C=O para os espectros do TPU e das misturas.....	55
Tabela 4 - Dados experimentais da degradação térmica do TPU e das misturas obtidas das curvas de TG e DTG.....	58
Tabela 5 – Valores de condutividade elétrica do TPU e das misturas.....	66
Tabela 6 – Valor de fp e expoente crítico para o limiar de percolação.....	67
Tabela 7 – Valor médio de atenuação valor médio de energia atenuada e condutividade elétrica das misturas.....	72



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APF- ácidos protônicos funcionalizados  
ATR – Refletância Total Atenuada  
CSA- ácido cânforsulfônico  
DBSA- ácido dodecil benzeno sulfônico  
DMA - Análise dinâmico-mecânica  
DTG – Derivada de Análise Termogravimétrica  
E' - Módulo de armazenamento  
E''- Módulo de perda  
EB - Eficiência de blindagem  
EB<sub>A</sub> - Eficiência de blindagem por absorção  
EB<sub>R</sub> - Eficiência de blindagem por reflexão  
E<sub>i</sub> - energia do campo elétrico incidente  
EMI - do inglês *Electromagnetic Interference* (interferência eletromagnética)  
E<sub>t</sub> - energia do campo elétrico transmitido  
*f* - fração mássica de aditivo condutor na mistura  
FEG - Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo  
*f<sub>p</sub>* - fração mássica de aditivo condutor correspondente ao limiar de percolação  
FTIR- Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier  
H<sub>i</sub> - energia do campo magnético incidente  
H<sub>t</sub> – energia do campo magnético transmitido  
MAR- materiais absorvedores de radiação  
MPCE – mistura polimérica condutora de eletricidade  
NF- negro de fumo  
NFC - negro de fumo condutor  
NTC - Nanotubo de carbono  
P<sub>i</sub> - potência da radiação incidente  
PIC – polímeros intrinsecamente condutores  
PP- polipropileno  
PPy - polipirrol  
P<sub>t</sub> - potência da radiação transmitida  
PTSA- ácido para tolueno sulfônico  
S - Siemens  
SBS- Poli(estireno-b-butadieno-b-estireno)  
SEBS - poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno)  
SEM-FEG- Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo  
*t* - Expoente crítico  
Tan  $\delta$  – Tangente de perda

Tg – Temperatura de transição vítrea

TG- Análise termogravimétrica

TPEs - Elastômeros termoplásticos

TPU – elastômero de poliuretano termoplástico

$\sigma$  - Condutividade elétrica do compósito

$\sigma_c$  - Condutividade elétrica da fase condutora

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....</b>	<b>23</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>25</b>
2.1 Objetivo Geral .....	25
2.2 Objetivos específicos.....	25
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>27</b>
3.1 Misturas poliméricas condutoras de eletricidade (MPCES).....	27
3.1.1 Teoria da percolação.....	28
3.2 Aditivos condutores.....	30
3.2.1 Polímeros intrinsecamente condutores (PICs).....	30
3.2.1.1 Polipirrol (PPy).....	31
3.2.2 Negro de fumo condutor (NFC).....	33
3.3 Métodos de obtenção das MPCES.....	35
3.4 Poliuretano termoplástico (TPU).....	35
3.5 Interferência eletromagnética.....	37
3.5.1 Blindagem eletromagnética.....	38
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>41</b>
4.1 MATERIAIS.....	41
4.1.1 Elastômero de Poliuretano Termoplástico (TPU).....	41
4.1.2 Polipirrol (PPy).....	41
4.1.3 Negro de Fumo Condutor (NFC).....	41
4.1.4 Negro de fumo modificado com polipirrol (NFC.PPy).....	41
4.2 MÉTODOS.....	42
4.2.1 Obtenção das Misturas Poliméricas Condutoras.....	42
4.2.1.1 Polimerização oxidativa do pirrol.....	42
4.2.1.2 Mistura por fusão.....	43
4.2.1.3 Moldagem por compressão.....	44
4.3 CARACTERIZAÇÃO.....	44
4.3.1 Condutividade elétrica.....	44
4.3.1.1 Método padrão duas pontas- Método do eletrômetro.....	45
4.3.1.1 Método padrão quatro pontas.....	46
4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (SEM-FEG).....	47
4.3.3 Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	47
4.3.4 Análise termogravimétrica (TG).....	47
4.3.5 Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	48
4.3.6 Proteção contra interferência eletromagnética (EMI SE).....	48
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>49</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADITIVOS CONDUTORES.....	49
5.1.1 Análise termogravimétrica (TG).....	49

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (SEM-FEG).....	50
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO TPU E DAS MISTURAS.....	51
5.2.1 Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	51
5.2.2 Análise termogravimétrica (TG).....	56
5.2.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	59
5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (SEM-FEG).....	62
5.2.5 Condutividade elétrica.....	65
5.2.6 Proteção contra interferência eletromagnética (EMI SE).....	68
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>75</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>77</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>79</b>
<b>APÊNDICE A – Infravermelho.....</b>	<b>89</b>
<b>APÊNDICE B – Limiar de Percolação Elétrico.....</b>	<b>93</b>



## 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A incorporação de aditivos condutores em matrizes poliméricas para a obtenção de materiais que tenham combinadas as propriedades elétricas e magnéticas dos metais com a facilidade de processamento dos polímeros vem ganhando espaço para serem utilizados em diversas aplicações, como: sensores, adesivos condutores, tintas anticorrosivas, blindagem eletromagnética, entre outras. (AL-SALEH e SUNDARARAJ, 2009; SAU et al., 1999; SILVA, 2009; THONGRUANG, 2002; DAS et al., 2002) Neste contexto, as misturas poliméricas condutores de eletricidade (MPCEs) tem ganhado destaque nas últimas décadas, sob o ponto de vista científico e tecnológico, por possibilitar a associação das propriedades específicas dos materiais poliméricos com as dos condutores ou semicondutores. Estes materiais são constituídos por uma matriz polimérica isolante e por aditivos condutores, como: nanotubos de carbono (NTCs), negro de fumo (NFC), fibras de carbono, grafite, partículas ou pós metálicos, polímeros intrinsecamente condutores (PICs). (FELLER e LANGEVIN, 2004).

A condutividade elétrica das MPCEs pode ser explicada pela teoria da percolação, em que a partir de uma concentração crítica de aditivo condutor, conhecida como limiar de percolação, há o aumento significativo do contato entre as partículas condutoras, com a formação de uma rede condutora na matriz do polímero isolante, resultando no aumento da condutividade da mistura. (SILVA, 2009; STRÜMLER e GLATZ-REICHENBACH, 1999) A razão de aspecto, o tamanho e a dispersão e distribuição do aditivo condutor na matriz polimérica são fatores que influenciam diretamente o limiar de percolação. O desafio para a preparação dessas misturas é reduzir a quantidade crítica de aditivo condutor, para que as propriedades do polímero isolante sejam preservadas, minimizar problemas durante o processamento e diminuir custos.

O processo de fabricação e a escolha adequada dos componentes presentes na mistura são fatores relevantes que influenciam diretamente a microestrutura, limiar de percolação e propriedades finais da mistura a ser formado. (KUESTER, 2013) Entre os processos utilizados para a preparação de MPCEs, destacam-se na literatura: mistura por fusão, polimerização *in situ* e mistura por solução. (SENGUPTA et al., 2011; AL-SALEH e SUNDARARAJ, 2009)

O uso de elastômeros termoplásticos (TPEs) como matriz para a obtenção de MPCEs é uma alternativa interessante, pois esses materiais

são facilmente processáveis e possuem propriedades semelhantes a uma borracha, sem a necessidade do uso de agentes de vulcanização. Dentre os TPEs, o poliuretano termoplástico (TPU) destaca-se, pois combina as propriedades e processamento dos termoplásticos com a elasticidade das borrachas vulcanizadas. (WANG e LUO, 2004; FRICK e ROCHMAN, 2004) O TPU é formado por segmentos rígidos e flexíveis, que de acordo com a proporção entre essas fases, pode apresentar propriedades específicas para ser utilizado em diversas aplicações, tais como: revestimentos, biomedicina, construção civil, calçados, sensores, entre outras. (CRAWFORD et al., 1998; DROBNY, 2007; BOUBAKRI, 2010; PIANA e PIONTECK, 2013)

Uma das aplicações para as misturas poliméricas de poliuretano termoplástico e aditivos condutores é o uso em blindagem eletromagnética. Na literatura, são encontrados trabalhos em que são feitas misturas contendo elastômeros termoplásticos, como poli (estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) e poliuretano termoplástico (TPU) e nanotubos de carbono, grafite expandido e negro de fumo (RAMÔA, 2012; KUESTER, 2013). No entanto, não há estudos em que são utilizados negro de fumo modificado com polipirrol (NFC.PPy) em matrizes de TPU.

Baseado neste contexto, este trabalho visa à obtenção de misturas poliméricas condutoras de eletricidade, utilizando como matriz polimérica, o poliuretano termoplástico (TPU) e diferentes tipos de aditivos condutores, como: negro de fumo (NFC), negro de fumo modificado com polipirrol (NFC.PPy) e polipirrol (PPy), pelo método de mistura por fusão. Será investigado o efeito da concentração dos aditivos condutores no TPU, assim como a influência dos diferentes tipos de aditivos na condutividade elétrica, morfologia, propriedades térmicas, blindagem eletromagnética e propriedades dinâmico-mecânicas.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

O objetivo deste trabalho é preparar e caracterizar misturas poliméricas condutoras de eletricidade (MPCEs) de elastômero de poliuretano termoplástico (TPU) com diferentes concentrações de negro de fumo (NFC), negro de fumo modificado com polipirrol (NFC.PPy) e polipirrol (PPy) pela técnica de mistura por fusão.

### **2.2 Objetivos Específicos**

Avaliar a morfologia, condutividade elétrica, limiar de percolação das misturas e propriedades dinâmico-mecânicas e térmicas.

Fazer um estudo comparativo da influência da concentração dos aditivos condutores na condutividade elétrica das misturas.

Estudar o desempenho das misturas de TPU/NFC, TPU/NFC.PPy e TPU/ PPy para blindagem eletromagnética.



### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 Misturas poliméricas condutoras de eletricidade (MPCEs)**

Compósitos são considerados na literatura como a mistura física de pelo menos dois materiais os quais são imiscíveis entre si e possuem propriedades físicas e químicas distintas. Estes podem ser formados pela combinação entre cerâmicas, metais ou polímeros e apresentam propriedades diferentes dos componentes puros. Os compósitos são materiais multifásicos formados por uma matriz (fase contínua) e pelo menos uma fase dispersa. (MARTINS, 2012)

Misturas poliméricas são compostas por uma fase contínua que é formada por um polímero e a outra fase, pode ser um agente de reforço ou um aditivo de enchimento que vai ser responsável pela mudança de propriedades mecânicas, térmicas ou elétricas. (RAMÔA, 2011)

Em misturas poliméricas condutores de eletricidade (MPCEs) são utilizados aditivos condutores, tais como: nanotubos de carbono (NTCs), negro de fumo (NFC), fibras de carbono, grafite, partículas de materiais metálicos ou semicondutores inorgânicos, polímeros intrinsecamente condutores (PICs), os quais são incorporados em matrizes de polímeros isolantes. (FELLER e LANGEVIN, 2004) A mistura desses materiais possibilita a combinação das propriedades físicas da matriz, tais como baixa densidade, flexibilidade com as propriedades elétricas, óticas e magnéticas dos aditivos condutores. (DENG et al., 2013; FELLER et al., 2003; AL-SALEH e SUNDARARA, 2009;

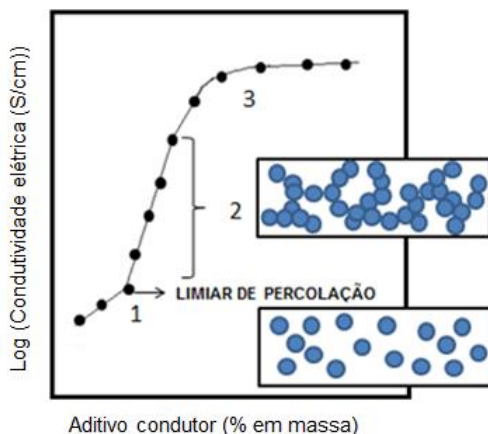
Atualmente, misturas constituídas por polímeros isolantes e aditivos condutores à base de materiais carbonáceos vem sendo intensivamente estudadas na literatura devido às suas propriedades superiores como: elevada condutividade elétrica e térmica, desempenho mecânico adequado, baixa densidade e resistência à corrosão quando comparadas aos metais. (KASGOV et al., 2012; DANG et al., 2011; FELLER et al., 2003; DENG et al., 2009; MORENO et al., 2009).

As MPCEs podem ser utilizadas em diversas aplicações, como atenuadores de radiação eletromagnética em componentes eletrônicos, baterias, sensores mecânicos, químicos e biosensores, dissipadores de carga estática, adesivos condutores, tintas anticorrosivas, entre outras. (AL-SALEH e SUNDARARA, 2009; SAU et al., 1999; SILVA, 2009; THONGRUANG, 2002; DAS et al., 2002)

### 3.1.1 Teoria da percolação

A variação da condutividade elétrica das misturas poliméricas em função do aumento da quantidade de aditivo condutor na matriz polimérica, conforme mostra a Figura 1, pode ser explicada pela teoria da percolação, que foi proposta, em 1957, por Broadbent e Hammersley. (SILVA, 2009) Em misturas condutoras de eletricidade, a concentração crítica do aditivo condutor é conhecida como limiar de percolação, que resulta no aumento da condutividade elétrica em função da quantidade de material condutor. Na região não percolativa (região 1), a condutividade da mistura é igual à da matriz isolante, pois a fase condutora está bem dispersa e bem distribuída no polímero isolante. Acima da concentração crítica de polímero condutor, atinge-se o limiar de percolação, em que há uma mudança significativa da microestrutura e da condutividade elétrica da mistura. Na região percolativa (região 2), há o aumento do número de contatos das partículas ou aglomerados do aditivo condutor formando-se uma rede condutora que facilita a condutividade elétrica da mistura, podendo atingir valores de condutividade próximas ou iguais à do aditivo condutor puro (região 3). STRÜMLER e GLATZ-REICHENBACH, 1999; MARTINS, 2008)

Figura 1 - Variação da condutividade elétrica das MPCs em função da % em massa do aditivo condutor.



Fonte: Adaptado de (ECCO, 2011).

O limiar de percolação das MPCEs pode ser determinado pela Equação 1, onde  $\sigma$  é a condutividade elétrica da mistura,  $f$  é a fração mássica de aditivo condutor na mistura,  $\sigma_c$  é a condutividade elétrica da fase condutora,  $f_0$  é a fração mássica de aditivo condutor no limiar de percolação e  $t$  é o expoente crítico. (HE e TJONG, 2013)

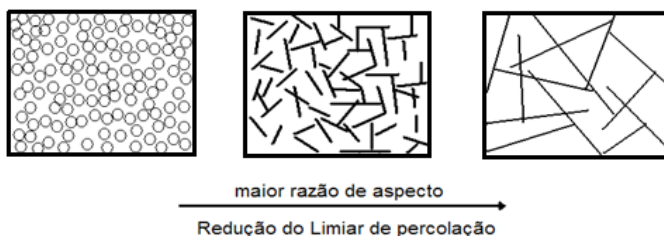
$$\sigma = \sigma_c (f - f_p)^t \quad \text{para } f > f_p \quad (1)$$

Conforme a teoria da percolação, o expoente crítico  $t$  corresponde ao número médio de contatos por partículas no limiar de percolação e seu valor pode variar de 1,1 a 1,3 para sistemas bidimensionais e de 1,6 a 2,0 para sistemas tridimensionais. Valores de  $t$  entre 2 e 4 podem estar relacionados à percolação múltipla e  $t$  maior que 4 referente ao tunelamento de elétrons. (RAMÔA, 2011).

O limiar de percolação depende do tamanho, da forma, assim como sua dispersão e distribuição na matriz polimérica. Além disso, a composição química do aditivo e da matriz polimérica, o método de obtenção das MPCEs e as condições de processamento são fatores que influenciam no limiar de percolação. A quantidade em massa de aditivo condutor ( $f_p$ ) correspondente ao limiar de percolação e ao expoente crítico, pode ser determinada experimentalmente através da curva de  $\log \sigma$  versus  $\log (f - f_p)$ .

A interação entre as partículas do aditivo condutor, entre as moléculas de polímero e entre o polímero e o aditivo condutor influenciam diretamente o limiar de percolação e o expoente crítico. (HUANG, 2002) As interações entre o polímero e o aditivo devem ser adequadas para facilitar a dispersão e distribuição do aditivo condutor na matriz do polímero isolante, de maneira a formar uma rede condutora, contribuindo para o aumento da condutividade elétrica da mistura. (KUESTER, 2013) Outro fator relevante que influencia o limiar de percolação e expoente crítico da mistura é a razão de aspecto, que é a relação entre o comprimento e o diâmetro do aditivo condutor ( $L/D$ ). À medida que se aumenta a razão de aspecto do aditivo condutor, há um maior número de contatos entre as partículas para uma mesma concentração de aditivo. Conforme é mostrado na Figura 2.

Figura 2 - Esquema ilustrativo do efeito da razão aspecto na formação de caminhos condutores e redução do limiar de percolação.



Fonte: Adaptado de (STAUFFER e AHARONY, 1992)

O limiar de percolação deve ser o menor possível, para que sejam preservadas as propriedades mecânicas e reológicas da matriz polimérica, bem como as propriedades elétricas, térmicas, óticas e magnéticas da fase condutora.

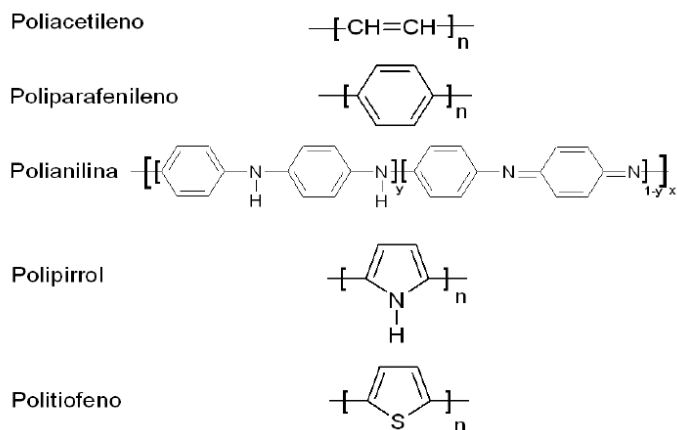
## 3.2 Aditivos condutores

### 3.2.1 Polímeros intrinsecamente condutores (PICs)

Os polímeros intrinsecamente condutores são denominados “metais sintéticos”, pois possuem a capacidade de conduzir eletricidade (PALANIAPPAN e JOHN, 2008). Foram observados pela primeira vez, por Shirakawa e colaboradores, que no final de 1970, observaram que o poliacetileno, ao ser exposto em vapores de agentes oxidantes ou redutores, poderia ter sua condutividade elétrica aumentada em até dez ordens de grandeza. A Figura 3 mostra a unidade de repetição de alguns PICs.



Figura 3 - Estrutura química da unidade de repetição dos principais polímeros conjugados.



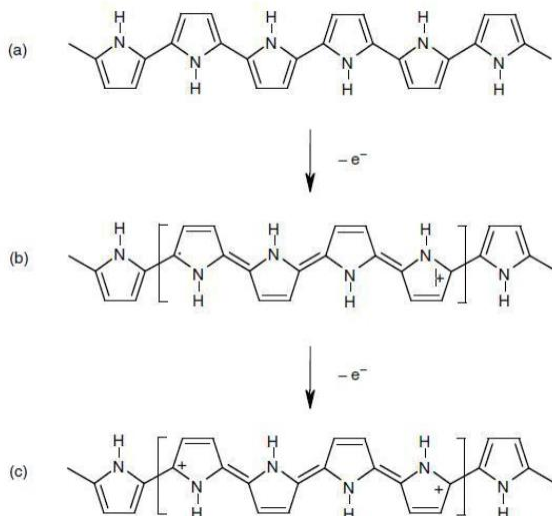
Fonte: (FAEZ et al., 2000a)

Devido a presença de ligações  $\pi$  alternadas na cadeia polimérica, os PICs são chamados de polímeros conjugados. Apresentam valores de condutividade elétrica menores que  $10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ , porém a partir do processo de oxidação ou redução dos elétrons  $\pi$  da cadeia polimérica, denominado de dopagem, a condutividade elétrica destes materiais pode aumentar drasticamente, atingindo valores bastante próximos aos semicondutores ou metais. (PALANIAPPAN e JOHN, 2008)

### 3.2.1.1 Polipirrol (PPy)

O polipirrol (PPy), é um dos polímeros intrinsecamente condutores utilizados como aditivo condutor mais investigados pelos grupos de pesquisa, nas últimas décadas, devido à sua facilidade de síntese, estabilidade térmica e condutividade elétrica que pode ser controlada pelo estado de dopagem da cadeia polimérica. (MERLINI, et al., 2012) A Figura 4 mostra a dopagem do PPy.

Figura 4 - Estrutura eletrônica do (a) polipirrol neutro, (b) polipirrol parcialmente dopado (c) polipirrol totalmente dopado.



Fonte: (SKOTHEIM e REYNOLDS, 1998)

O PPy pode ser obtido pelo método de polimerização utilizando-se agentes oxidantes ou eletroquímico. O método eletroquímico possibilita a obtenção direta do polímero na forma de filmes e maior controle nos parâmetros de polimerização (densidade de corrente e diferença de potencial elétrico), no entanto este processo é limitado à produção em escala de laboratório. Já a polimerização oxidativa do pirrol com agentes oxidantes tem a grande vantagem de produzir polímeros condutores em escala industrial e em alguns casos obtêm-se polímeros de elevada massa molar e com maior facilidade de processamento. (BLINOVA et al., 2007)

Parâmetros de reação como concentração do dopante, agente oxidante, temperatura, tempo de reação, o solvente utilizado, entre outros são fatores que influenciam diretamente na estabilidade térmica e condutividade elétrica do PPy. (MINGJUAN et al., 2008)

O PPy pode ser utilizado em diversas aplicações como: biosensores, sensores de gases, dispositivos eletrocromáticos, baterias poliméricas recarregáveis, sensores mecânicos, aditivo para tintas contra corrosão, revestimentos para blindagem eletromagnética, entre outras.

(CHRONAKIS et al., 2006; WANG et al., 2001; WU et al., 2007; BRADY et al., 2005; BOSCHI et al., 2009; LEE et al., 1995)

Apesar de suas vantagens, a baixa resistência à tração, fragilidade e dificuldade de processamento do PPy quando comparadas aos polímeros comerciais, tem limitado a sua utilização em larga escala industrial. Além disso, o PPy quando dopado é insolúvel em solventes orgânicos e apresenta dificuldade de processamento a partir dos processos de extrusão e injeção (KANG et al., 2005; JI et al., 2010).

Uma das alternativas para minimizar essa limitação, é usar ácidos protônicos funcionalizados (APF), tais como: ácido canforsulfônico (CSA), ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA), ácido para tolueno sulfônico (PTSA), entre outros, (MÜLLER et al., 2011) que conferem ao polímero condutor dispersão adequada em solventes orgânicos. Por outro lado, a mistura de polímeros isolantes e condutores é outra alternativa que tem sido intensivamente estudada por diversos grupos de pesquisa para aliar as propriedades elétricas, óticas e magnéticas dos polímeros condutores com as propriedades mecânicas e o processamento dos polímeros isolantes. O uso de elastômeros termoplásticos, tais como, o poliuretano termoplástico (TPU), o poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) (SEBS), poli(estireno-b-butadieno-b-estireno) (SBS) como matrizes é uma alternativa interessante devido à solubilidade em solventes comuns ao PPy, como tolueno, clorofórmio, tetraidrofurano, entre outros. (MORENO et al., 2009; PAVLOVSKY e SIEGMANN, 2009).

### **3.2.2 Negro de fumo condutor (NFC)**

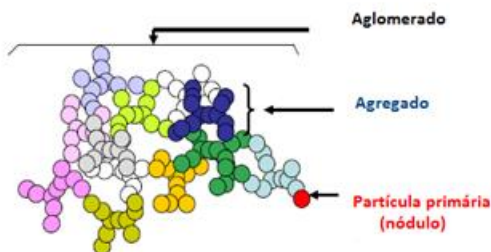
O negro de fumo (NF) é um material comercializado a mais de um século, (LONG et al., 2013) que começou a ser fabricado em escala industrial, de forma restrita para atender a demanda do setor de tintas. Este material ganhou destaque, atingindo diversas aplicações industriais, quando no início do século XX, após alguns estudos, o negro de fumo passou a ser utilizado como agente de reforço em borrachas. Entretanto, dependendo de sua estrutura, o NF pode ser utilizado como aditivo condutor para ser incorporado em matrizes de materiais poliméricos com o objetivo de aumentar a condutividade elétrica destes materiais.

O NF é um material carbonáceo de significativa área superficial, formado por partículas esféricas de tamanhos entre 10 e 100 nm (KUESTER, 2013) que pode ser obtido pela quebra de ligações C-H,

através da decomposição térmica de hidrocarbonetos gasosos ou líquidos. (JAKAB e OMASTOVÁ, 2005; RAMOA, 2011; SÁNCHEZ – GONZÁLEZ, 2005)

O NF pode ser organizado em três tipos de arranjos: partícula, agregado e aglomerado, conforme ilustra a Figura 5. O agregado é formado por partículas esféricas que se fundiram e foram unidas por ligações químicas. E a combinação de agregados os quais estão unidos por ligações fracas é denominada de aglomerado. (KUESTER, 2013; LONG et al., 2013)

Figura 5 - Esquema da estrutura do negro de fumo.



Fonte: Adaptado de (LONG et al., 2013)

O tamanho e a forma do agregado determinam a estrutura do negro de fumo, podendo ser classificada em i) alta estrutura, em que os agregados são constituídos por diversas partículas primárias com ramificações e encadeamentos significativos e ii) baixa estrutura, onde os agregados são formados por pequena quantidade de partículas primárias. (KUESTER, 2013) A condutividade elétrica do negro de fumo, que pode variar entre 0,1 e  $10^2$  S/cm (PANTEA et al., 2001), e depende da estrutura, área superficial, composição da superfície e presença de grupos funcionais. O NF de baixa estrutura é normalmente utilizado como agente de reforço para aumentar as propriedades mecânicas de elastômeros, enquanto que o NF de alta estrutura, normalmente conhecido como negro de fumo condutor (NFC) é usado para aumentar a condutividade elétrica de polímeros isolantes. (LIU et al., 1995; JAKAB e OMASTOVÁ, 2005; RAMÔA, 2011)

### 3.3 Métodos de obtenção das MPCEs

As MPCEs podem ser obtidas por polimerização *in situ*, mistura em solução e mistura por fusão. A primeira técnica consiste na polimerização do monômero na presença do aditivo condutor dissolvido em solvente apropriado e; é um eficiente método de dispersão do aditivo na matriz polimérica, proporcionando uma boa interação entre os componentes. Com essa técnica é possível obter melhores propriedades mecânicas e menor limiar de percolação que as outras técnicas, porém em escala industrial, é necessário um gasto energético elevado, além de envolver o uso de solventes orgânicos que muitas vezes são tóxicos e de alto valor agregado.

A segunda técnica é caracterizada pela dissolução do polímero isolante em solvente e a posterior dispersão do aditivo condutor na solução resultante. Após a evaporação do solvente, a mistura é obtida. Esse método também proporciona condutividade elétrica adequada para determinadas aplicações com baixo limiar de percolação, mas também são geralmente utilizados solventes orgânicos.

A técnica de mistura por fusão é a mais vantajosa, pois pode ser feita em escala industrial, é de baixo custo, e a mais ambientalmente correta em relação aos outros dois métodos descritos anteriormente. Os aditivos condutores são adicionados à matriz polimérica em extrusoras ou reômetros de torque com elevadas taxas de cisalhamento. (PIANA e PIONTECK, 2013; SENGUPTA et al., 2011) As propriedades elétricas desses materiais são dependentes da interação entre os componentes, das condições de processamento, tais como taxa de cisalhamento, temperatura, tempo de mistura, e da reologia da mistura. (RAMÔA, 2011)

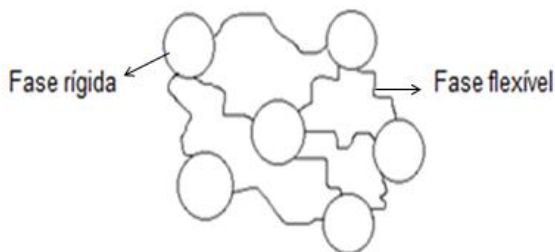
### 3.4 Poliuretano termoplástico (TPU)

Os elastômeros termoplásticos (TPEs) são polímeros que apresentam propriedades semelhantes à borracha vulcanizada, sem a necessidade de vulcanização, pois a fase rígida do polímero atua como ligações cruzadas. Além disso, estes materiais podem ser processados como os termoplásticos, quando submetidos a um aumento de pressão e temperatura. (CANEVAROLO, 2006; FRICK e ROCHMAN, 2004) Em relação às borrachas, os elastômeros termoplásticos apresentam as vantagens de exigirem gastos energéticos mais baixos durante o processamento e poderem ser reciclados como os termoplásticos.

(MORENO et al, 2009; PAVLOVSKY e SIEGMANN, 2009; RAMÔA, 2013)

Os TPEs são obtidos pela copolimerização de dois ou mais monômeros, sendo que um deles forma o segmento rígido e o outro monômero induz a formação do segmento flexível. As duas fases que constituem os elastômeros termoplásticos são ilustradas na Figura 6.

Figura 6 - Representação das fases flexível e rígida de TPEs.

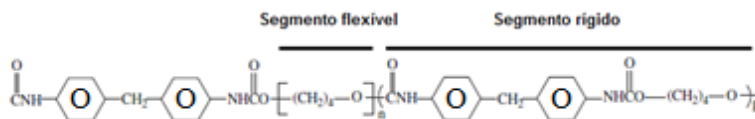


A fase rígida atua de maneira semelhante às ligações cruzadas de uma borracha vulcanizada, pois restringe a movimentação das moléculas da fase flexível. As propriedades dos TPEs podem ser controladas, através da variação da proporção dos monômeros e comprimento dos segmentos rígidos e flexíveis durante a polimerização.

O poliuretano termoplástico (TPU) é um dos termoplásticos de engenharia mais versáteis (WANG e LUO, 2004), por possuir elevada resistência à tração quando comparada à da borracha, resistência à abrasão e ao desgaste, fácil processamento, entre outras. Devido às suas propriedades, o TPU pode ser utilizado em inúmeras aplicações, tais como: adesivos, revestimentos, sensores, biossensores, cabos e fio elétricos; e na indústria automotiva, biomedicina, construção civil, calçados. (CRAWFORD et al., 1998; DROBNY, 2007; BOUBAKRI, 2010; PIANA e PIONTECK, 2013; RAMÔA, 2013)

O TPU, conforme ilustra a Figura 7, é um copolímero em bloco, constituído por grupos amorfos e flexíveis alternados de poliésteres, poliéteres ou hidrocarbonetos, com segmentos rígidos de grupos uretanos produzidos por reação de um isocianato com um polioli. (HOLLANDE et al., 1998; e PETCHAROEN e SIRIVAT, 2013; PIANA e PIONTECK, 2013; WU et al., 2011; FRICK, A.; ROCHMAN, 2004)

Figura 7 - Estrutura química da unidade de repetição do TPU à base de poliéster.



Fonte: Adaptado de (CERVANTES, 2009)

Os grupos uretanos são responsáveis pelas propriedades mecânicas do TPU, porque agem como pontos de ancoramento entre as cadeias devido à formação de ligações intermoleculares de hidrogênio, atuando de maneira semelhante às ligações cruzadas dos termofixos. (DROBNY, 2007) O ancoramento pode ser removido por aquecimento do polímero ou com uso de solventes. O segmento flexível é responsável pelas propriedades elastoméricas, propriedades a baixas temperaturas, resistência a solventes e a intempéries. (PYO e HWANG, 2009)

As propriedades dos TPUs são dependentes da quantidade de segmentos rígidos e flexíveis, os com 20 a 25% em massa de segmentos rígidos são flexíveis e TPUs com 50% de segmentos rígidos são rígidos. Maiores teores de grupos uretanos no termoplástico proporcionam maior dureza no material e aumento da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). (RAMÔA, 2011) Atualmente, são comercializados inúmeros tipos de TPUs, pois ao variar as proporções de segmentos rígidos e flexíveis, são obtidos materiais com diferentes propriedades a serem utilizadas para aplicações distintas.

### 3.5 Interferência eletromagnética

A interferência eletromagnética (EMI – *Electromagnetic Interference*) ocorre quando há alterações no funcionamento de um equipamento devido à sua exposição a radiações eletromagnéticas. A EMI depende da frequência e pode ser transmitida de duas formas: condução e irradiação. A irradiação pelo ar ocorre em frequência entre 30 MHz e 12 GHz e a condução, em frequências entre vários KHz e 30 MHz. (RAMOA, 2013). O mau funcionamento de equipamentos eletrônicos, causado por essas radiações prejudiciais, tem sido cada vez

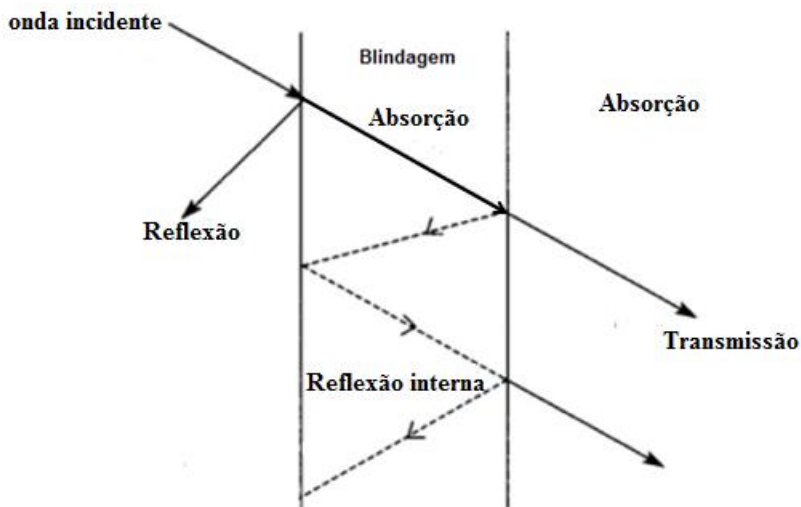
mais motivo de preocupação, por isso a necessidade de materiais que consigam atenuar essa interferência eletromagnética.

### 3.5.1 Blindagem eletromagnética

Com o uso crescente de eletrônicos, a blindagem eletromagnética é uma importante maneira de proteger esses equipamentos, pois tem como objetivo reduzir e/ou eliminar a interferência eletromagnética de uma fonte de ruído, pois impede a passagem das ondas eletromagnéticas para dentro e fora do equipamento ou dispositivo. A atenuação ou eliminação da interferência eletromagnética pode ser feita com o uso de uma barreira situada entre a fonte de ruído e o material a ser protegido, a fim de controlar a propagação do campo eletromagnético de uma região para a outra.

Assim que uma onda eletromagnética atinge um material atenuador, podem ocorrer três tipos de interação/atenuação entre a energia da onda incidente e o material de blindagem: reflexão total ou parcial, absorção ou transmissão, conforme ilustra a Figura 8.

Figura 8 - Tipos de interações da onda eletromagnética com um material atenuador.





A reflexão e a absorção são as interações em que é possível blindar a radiação eletromagnética, porque o material age como uma barreira à radiação. O mesmo não ocorre na transmissão, já que não há interação entre a onda incidente e o material, e toda radiação é transmitida.

A eficiência de blindagem (EB) é a quantidade de radiação eletromagnética que é atenuada por um material, e é medida em decibéis (dB). A EB pode ser calculada pela razão entre a energia do campo elétrico incidente e depois da atenuação do campo elétrico (E) e magnético (H), conforme Equações 2 e 3. (GEETHA et al., 2009)

$$EB = 20 \log(E_i/E_t) \quad (2)$$

$$EB = 20 \log(H_i/H_t) \quad (3)$$

Onde E é o campo elétrico, H é o campo magnético, t e i correspondem às ondas transmitidas e incidentes, respectivamente. (KIM et al., 2011)

Outra maneira de calcular a EB é através da razão entre a potência da radiação incidente ( $P_i$ ) e a potência da radiação transmitida ( $P_t$ ), conforme Equação 4. (DAS et al., 2011)

$$EB = 10 \log(P_i/P_t) \quad (4)$$

A eficiência de blindagem é dependente de três mecanismos de blindagem: reflexão (R), reflexões múltiplas ( $R_M$ ) e absorção (A). A blindagem por reflexão ocorre geralmente em materiais com condutividade elevada, como os metais que são refletores de ondas eletromagnéticas. O mecanismo de reflexão múltipla refere-se às reflexões internas nas interfaces dos meios envolvidos que tem impedâncias diferentes. Este tipo é típico para materiais com alta área superficial, como misturas com aditivos de elevada área superficial. O mecanismo de absorção envolve a conversão da energia incidente absorvida pelo material em energia térmica. (MARTINS, 2012) Entre os materiais absorvedores de radiação (MAR) estão: negro de fumo, polímeros intrinsecamente condutores (PICs), entre outros. (ECCO, 2011; DIAS et al., 2000) Como os fenômenos de reflexão e absorção podem ocorrer simultaneamente, a eficiência de blindagem é a soma das contribuições das radiações absorvida e refletida. (FAEZ et. al., 2000b)

O uso dos MAR tornou-se bastante interessante, a fim de se evitar que circuitos eletrônicos sofram interferência de radiação gerada por

motores elétricos ou redes de alta tensão ou também para contribuir na eliminação de radiações prejudiciais ao meio ambiente. Seu uso pode ser feito em televisores, computadores, celulares, salas de instrumentação, antenas de rádio, equipamentos de comunicação, entre outras. (FAEZ et al., 2000b)

A espessura, geometria e as propriedades do material utilizado para blindagem são fatores que influenciam diretamente na eficiência de blindagem. A condutividade elétrica é uma propriedade que está diretamente ligada à eficiência de blindagem, sendo que quanto maior for a condutividade do material atenuador, melhor será a eficiência de blindagem. (KUESTER, 2013). Outros fatores como frequência do sinal e distância entre a fonte de sinal e o material atenuador também contribuem para a atenuação da interferência eletromagnética. (DIAS et al., 2000)

Para aplicações industriais, em geral, a EB efetiva deve ser maior que 40 dB e para a área militar, a EB tem que ser maior que 80 dB. (MAHAPATRA et al., 2008)

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 MATERIAIS**

#### **4.1.1 Elastômero de Poliuretano Termoplástico (TPU)**

Como matriz polimérica foi utilizada o elastômero de poliuretano termoplástico (TPU) à base de poliéster, fornecido pela BASF- Brasil (Elastollan® SP 5080) que é indicado para moldagem por injeção e extrusão e condutividade de  $10^{-13}$  S/cm, determinada em laboratório.

#### **4.1.2 Polipirrol (PPy)**

O polipirrol (PPy) foi sintetizado pelo método de polimerização oxidativa, utilizando o cloreto férrico hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), fornecido pela Vetec de massa molar 270,33 g/mol, como agente oxidante e o ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA), fornecido pela Sigma- Aldrich, de massa molar 327 g/mol, como surfactante. A condutividade elétrica foi determinada em laboratório e é de  $2,2 \times 10^{-1}$  S/cm .

#### **4.1.3 Negro de Fumo Condutor (NFC)**

O negro de fumo condutor (NFC) utilizado neste trabalho foi fornecido pela Degussa-Brasil (Printex® XE 2-B). Esse material, de acordo com o fornecedor, é de alta estrutura e área superficial de 1000  $\text{m}^2/\text{g}$ , tamanho médio de partícula 30 nm e condutividade elétrica de 2,1 S/cm.

#### **4.1.4 Negro de fumo modificado com polipirrol (NFC.PPy)**

O negro de fumo modificado com polipirrol (NFC.PPy) utilizado, foi fornecido pela Aldrich que contém 20% em massa de PPy e 80% em massa de NFC. De acordo com o fornecedor, esse material apresenta condutividade de 30 S/cm e tamanho médio de partícula de 30 nm.

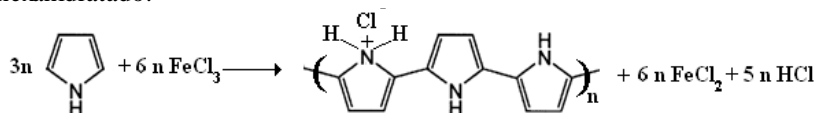
## 4.2 MÉTODOS

### 4.2.1 Obtenção das Misturas Poliméricas Condutoras

#### 4.2.1.1 Polimerização oxidativa do pirrol

O polipirrol foi obtido através da polimerização oxidativa do pirrol, utilizando o cloreto férrico hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), como agente oxidante e o ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) como surfactante. Inicialmente 9,81 g ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) de DBSA foi dissolvido em 200 mL de água destilada. Após 15 minutos de agitação mecânica, foi adicionado 10,06 mL ( $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) de monômero de pirrol. Posteriormente, foi acrescentado lentamente, 93,25 g ( $1,15 \text{ mol.L}^{-1}$ ) de agente oxidante, o cloreto férrico hexahidratado dissolvido em 100 mL de água. A mistura foi mantida sob agitação mecânica por 1 hora, em temperatura ambiente, e após a polimerização, foi obtido o polipirrol que foi lavado com água destilada e filtrado e armazenado em estufa para a secagem e obtenção do pó do polímero. A razão molar  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Py}$  utilizada foi 2,3:1 e a razão de  $\text{Py}/\text{DBSA}$  foi 1:5. A Figura 9 ilustra a polimerização do polipirrol na presença do cloreto férrico hexahidratado.

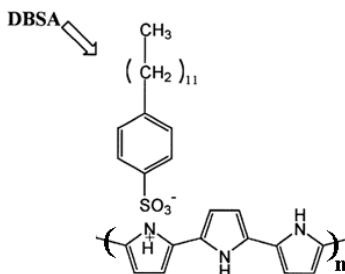
Figura 9 - Esquema da obtenção do polipirrol com o uso do cloreto férrico hexahidratado.



Fonte: (MÜLLER, 2010)

Como o polipirrol foi sintetizado na presença do DBSA, a Figura 10 mostra o polipirrol dopado com o DBSA.

Figura 10 - Esquema da unidade de repetição do PPy dopado com DBSA.



Fonte: (MÜLLER, 2010)

#### 4.2.1.2 Mistura por fusão

As misturas poliméricas de TPU/NFC, TPU/PPy e TPU/NFC.PPy foram processados em um reômetro de torque Haake Rheocord, do Laboratório de Materiais (LABMAT) da Universidade Federal de Santa Catarina, o qual foi acoplado a uma câmara de mistura Rheomiz 600p, utilizando rotores do tipo *roller*, a uma temperatura de 180 °C, com velocidade de rotação de 50 rpm, e tempo total de mistura de 15 minutos. A matriz polimérica de TPU foi seca previamente, em estufa, durante 24 horas, a temperatura de 80 °C.

Para a preparação das misturas, primeiramente o TPU foi adicionado na câmara de mistura, e após 1 minuto e 30 segundos, foram acrescentados os aditivos. As frações mássicas de cada um dos componentes das misturas estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição em massa das misturas obtidas.

<b>Sistema</b>	<b>Amostra</b>	<b>TPU (%)</b>	<b>NFC (%)</b>	<b>PPy (%)</b>	<b>NFC.PPy (%)</b>
	TPU	100	-	-	-
<b>TPU/NFC</b>	1% NFC	99	1	-	-
	3% NFC	97	3	-	-
	5% NFC	95	5	-	-
	7% NFC	93	7	-	-
	10% NFC	90	10	-	-
	15% NFC	85	15	-	-
	20% NFC	80	20	-	-
<b>TPU/PPy</b>	10% PPy	90	-	10	-
	20% PPy	80	-	20	-
	30% PPy	70	-	30	-
	40% PPy	60	-	40	-
<b>TPU/NFC.PPy</b>	1% NFC.PPy	99	-	-	1
	3% NFC.PPy	97	-	-	3
	5% NFC.PPy	95	-	-	5
	7% NFC.PPy	93	-	-	7
	10% NFC.PPy	90	-	-	10
	15% NFC.PPy	85	-	-	15
	20% NFC.PPy	80	-	-	20

#### 4.2.1.3 Moldagem por compressão

As misturas foram moldadas por compressão, utilizando uma prensa hidráulica BOVENAU. Modelo P15 ST, em temperatura de 180 °C durante 5 minutos, sob pressão de aproximadamente 12 MPa. Foram preparados filmes quadrangulares de espessura entre 0,3 e 2 mm.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO

#### 4.3.1 Condutividade elétrica

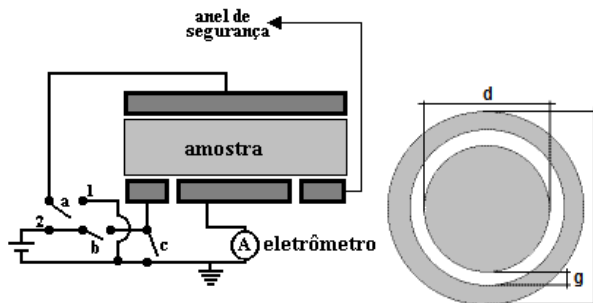
A condutividade elétrica das misturas foi avaliada em função das diferentes concentrações em massa dos aditivos condutores na matriz de

TPU. Foram utilizados dois métodos: padrão duas pontas (método do eletrômetro) e padrão quatro pontas. O método duas pontas foi utilizado para amostras com condutividade de até  $10^{-8}$  S/cm e o método padrão quatro pontas, para amostras com valores de condutividade acima de  $10^{-8}$  S/cm. Para cada amostra foram realizadas cinco medidas de condutividade, sendo que os valores de condutividade elétrica foram expressos em termos de valor médio e desvio padrão.

#### 4.3.1.1 Método padrão duas pontas- Método do eletrômetro

A condutividade elétrica pelo método padrão duas pontas utiliza o eletrômetro da Keithley modelo 6517A e uma célula de medida dois pontos Keithley modelo 8009, conforme mostra a Figura 11.

Figura 11 - Equipamento para medir condutividade elétrica pelo método do eletrômetro.



Esse método foi utilizado para avaliar a condutividade do TPU e das misturas com condutividade até  $10^{-8}$  S/cm. Por esse método, a resistividade foi calculada de acordo a equação 5:

$$\rho = \frac{\frac{(d+g)^2\pi}{4}V}{wI} \quad (5)$$

Onde:

$\rho$  = Resistividade elétrica,  $\Omega \cdot \text{cm}$

$w$  = Espessura da amostra, cm

$V$  = Tensão, V

$I$  = Corrente elétrica, A

A condutividade elétrica é expressa como o inverso da resistividade do material,  $\rho$ , de acordo com a equação 6.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (6)$$

Onde:

$\sigma$  = Condutividade elétrica do material

$\rho$  = Resistividade elétrica do material

#### 4.3.1.1 Método padrão quatro pontas

Para amostras com condutividade elétrica superior a  $10^{-8}$  S/cm foi utilizado o método padrão quatro pontas, nos quais quatro eletrodos permanecem em contato com a amostra. Os eletrodos externos ficam ligados a uma fonte de corrente contínua da marca Keithley modelo 6220 e os internos ligados a um Eletrômetro da marca Keithley modelo 6517A, conforme pode ser visto na Figura 12.

Figura 12 - Esquema do equipamento para medida de condutividade elétrica pelo método 4 pontas.



Fonte: (KUESTER, 2013)

Por este método, a condutividade elétrica é calculada a partir da equação 7.

$$\sigma = \frac{I}{V} \times \frac{1}{d} \times \frac{\ln 2}{\pi} \quad (7)$$

Onde:

$\ln 2 / \pi$  = fator de correção

$\sigma$  = Condutividade elétrica, S/cm

$I$  = Corrente elétrica, A

$d$  = Espessura da amostra, cm



V = Tensão, V

#### **4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (SEM-FEG)**

A morfologia das misturas obtidas, assim como a dispersão e distribuição dos aditivos condutores (NFC, PPy e NFC.PPy) na matriz de TPU foram analisadas pela técnica de Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (SEM-FEG), no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL JSM-6701F. Foi utilizada uma tensão de aceleração de 10 kV. As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e colocadas em um porta amostras com o auxílio de uma fita de carbono dupla face e posteriormente recobertas com ouro para análise.

#### **4.3.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

A técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier foi feita no modo refletância total atenuada (ATR). As análises de infravermelho foram realizadas em um espectrofotômetro Tensor 27 (Bruker), localizado no Laboratório de Materiais (LABMAT), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Os espectros das amostras foram obtidos através de filmes do TPU e das misturas. As análises foram feitas com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  com 32 varreduras, na faixa de  $4000\text{ a }500\text{ cm}^{-1}$ , para o TPU e para as misturas. O FTIR foi utilizado para avaliar os grupos funcionais característicos presentes nos aditivos e TPU, assim como verificar se houve interação entre os componentes das misturas.

#### **4.3.4 Análise termogravimétrica (TG)**

A análise termogravimétrica (TG) foi usada para verificar a estabilidade térmica dos aditivos condutores (NFC, PPy e NFC.PPy), TPU e as misturas condutoras obtidas. As amostras foram feitas em um analisador térmico STA 449 F1 Jupiter® (Netzsch), do Laboratório de Materiais (LABMAT), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As amostras de massa entre 9 e 12 mg foram colocadas em um

cadinho de alumina e ensaiados a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de 50 mL/min de nitrogênio. A faixa de temperatura de ensaio variou de 35 a 700 °C.

#### **4.3.5 Análise dinâmico-mecânica (DMA)**

A análise dinâmico-mecânica (DMA) das misturas e do TPU foram realizadas em um equipamento da TA Instruments DMA Q800, localizado no Laboratório de Projeto e Fabricação de Componentes de Plástico Injetado (CIMJECT). Foram preparados corpos de prova retangulares de 1,4mm de espessura. O ensaio foi conduzido no modo multifrequência-deformação a uma frequência de 1 Hz e deformação relativa à área útil igual a 0,5%. Na faixa de temperatura de -70 a 100 °C e taxa de aquecimento de 3°C/min. O uso desta técnica permitiu observar a influência da adição dos aditivos condutores no módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ),  $\tan \delta$  e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ).

#### **4.3.6 Proteção contra interferência eletromagnética (EMI SE)**

Para medir a atenuação (refletividade) da energia da onda eletromagnética incidente, nas misturas e no TPU, foi utilizado um guia de ondas, acoplado a um analisador de redes modelo N5230C/PNA-L da Agilent Co., do Instituto de Macromoléculas Eloisa Mano (IMA) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). A atenuação exibida pela amostra é avaliada por este sistema, a qual foi colocada em uma cavidade deste guia e submetida à radiação em uma faixa de frequência entre 8 e 12 GHz. As amostras foram preparadas com 2 mm de espessura.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

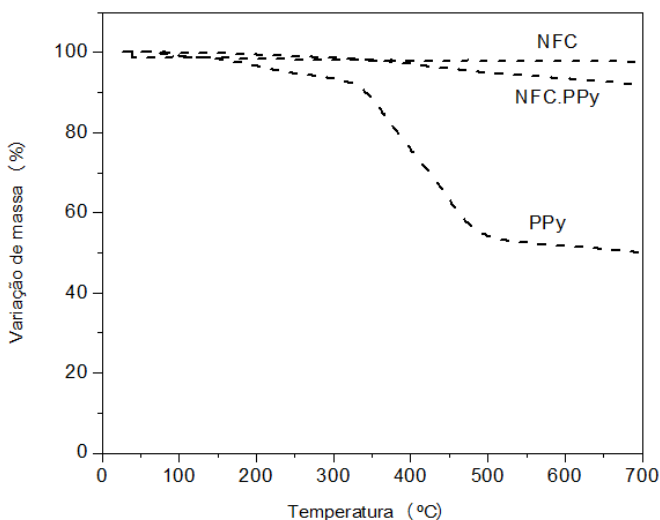
### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADITIVOS CONDUTORES

#### 5.1.1 Análise termogravimétrica (TG)

As curvas da análise termogravimétrica do NFC, PPy e NFC.PPy são mostradas na Figura 13. Todos os aditivos condutores apresentam a primeira perda de massa em torno de 100 °C, devido à evaporação de água residual. O NFC apresenta a segunda perda de massa a partir de 400°C, possivelmente relacionada à eliminação de grupos funcionais presentes na sua estrutura. (JAKAB e OMASTOVÁ, 2005) Nota-se a 700 °C, a presença de 97,7% de massa residual.

O PPy que foi sintetizado na presença de DBSA, além da eliminação de água, existe, duas perdas de massa em 220 e em 300 °C que podem ser relacionadas à degradação de DBSA livre e ligado à cadeia de PPy, respectivamente. (MARTINS, 2012). A partir de 440°C ocorre a decomposição da cadeia principal de PPy, com massa residual de 50%. No NFC.PPy ocorre a degradação dos contra-íons do PPy entre 100 e 200 °C, e o início da degradação da cadeia principal do PPy a partir de 400 °C, com massa residual de 91%.

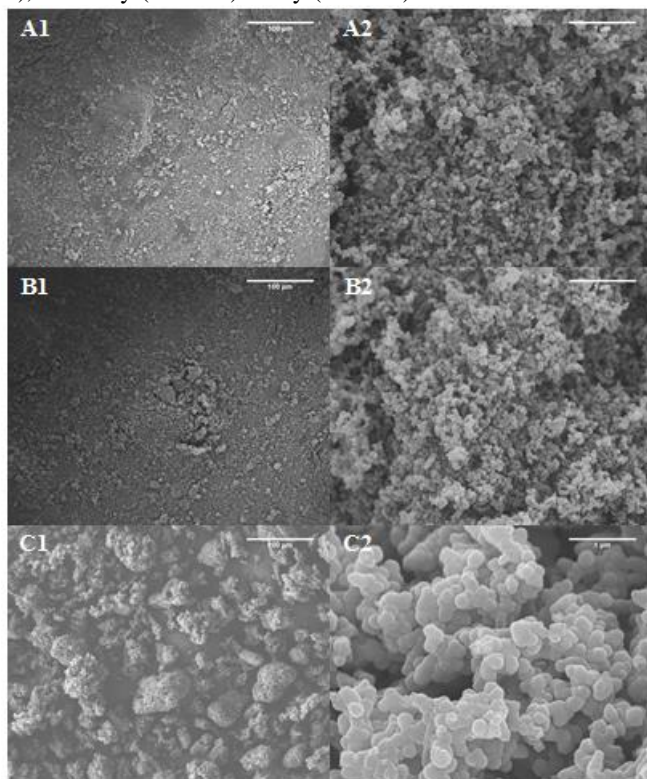
Figura 13 - Curvas de TG para os aditivos condutores NFC, PPy e NFC.PPy.



### 5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (SEM-FEG)

As imagens obtidas a partir da microscopia eletrônica por emissão de campo (SEM-FEG) do NFC, PPy e NFC.PPy estão ilustradas na Figura 14. O NFC possui uma estrutura composta por aglomerados formados por inúmeras partículas esféricas, que pode ser observado na Figura 14 (A1 e A2), característico do NFC de alta estrutura. As imagens da Figura 14 (B1 e B2) mostram que o NFC.PPy também apresenta aglomerados de diversos tamanhos e com formatos diferentes. O PPy mostrado na Figura 14 (C1 e C2), sintetizado na presença do DBSA, é constituído por aglomerados com formas irregulares.

Figura 14 - Imagens obtidas por SEM-FEG para os aditivos condutores NFC (A1 e A2), NFC.PPy (B1 e B2) e PPy (C1 e C2).

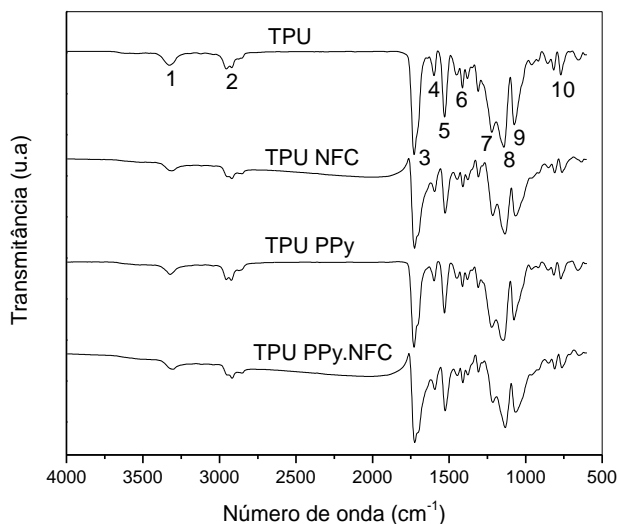


## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DO TPU E DAS MISTURAS

### 5.2.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho para o TPU e para as misturas com 10% em massa de aditivos condutores, na região de  $4000$  a  $500\text{ cm}^{-1}$  estão mostrados na Figura 15. De acordo com a literatura, o espectro do TPU, apresenta bandas de absorção típicas semelhantes às de um TPU à base de poliéster. (DAN et al., 2006)

Figura 15 - Espectros de infravermelho para o TPU e misturas com 10% de aditivo condutor.



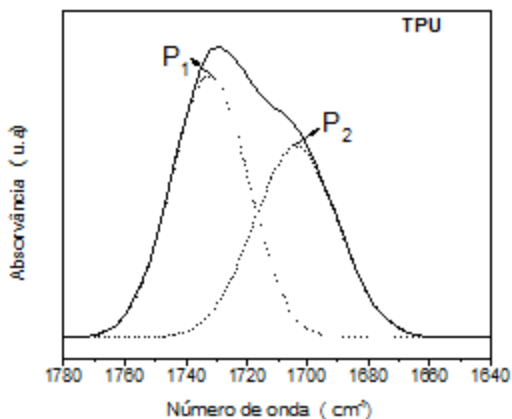
As bandas de absorção correspondentes a cada segmento são mostradas na Tabela 2. Nos segmentos rígidos, as bandas de absorção correspondem à movimentação dos grupos funcionais uretanos e/ou fenil, enquanto que as bandas dos segmentos flexíveis estão relacionadas aos movimentos dos grupos  $\text{CH}_2$  e vibrações do grupo éster. (RAMÔA, 2011)

Tabela 2 - Principais bandas de absorção do espectro de FT-IR para o TPU, correspondentes aos segmentos e grupos funcionais respectivos.

Pico	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Segmento	Grupo funcional
1	3324	Rígido	(N-H), H ligado
2	2956/2867	Rígido/Flexível	(C-H), alifático
3	1732/1701	Rígido/flexível	(C=O), H ligado grupo uretano e éster; H livre
4	1595	Rígido	(Anel aromático C=C) + (N-H), H ligado
5	1528	Rígido	(C-N) + (N-H), H livre
6	1411	Rígido	Anel aromático
7	1220	Rígido	(C-N)+ (N-H), H livre
8	1178/1137	Flexível	(C-O-C), H livre, $\text{CH}_2$
9	1069	Rígido/Flexível	(C-O-C), H ligado
10	817/769	Rígido	(C-H aromático)

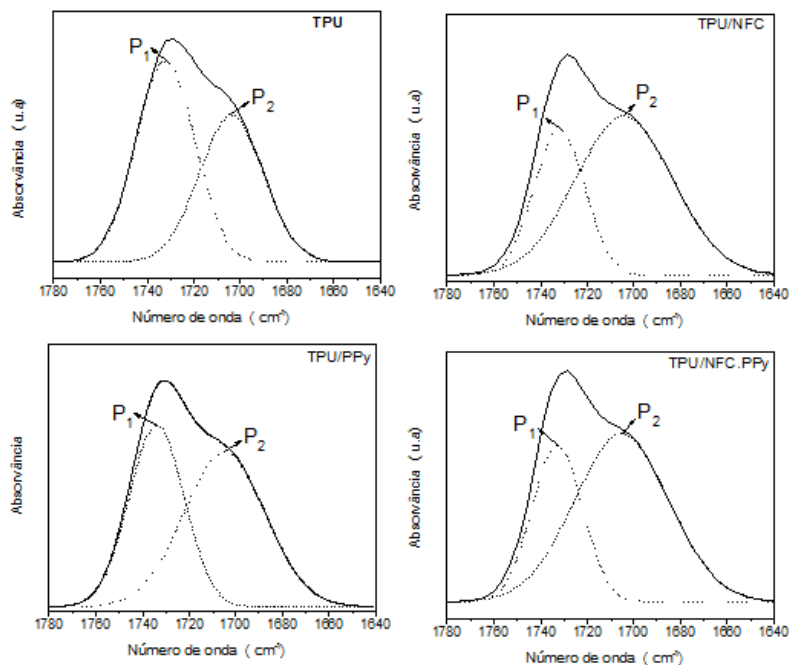
Para analisar a interação entre os grupos flexíveis e rígidos do TPU, na literatura, uma região de bandas de absorção bastante utilizada é a  $1800\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  (WANG e LUO, 2004), referente à região de absorção da carbonila. Nessa região ocorre o estiramento do C=O livre em aproximadamente  $1730\text{ cm}^{-1}$  (Banda  $P_1$ ) e o estiramento C=O fazendo ligações com hidrogênios dos grupos uretanos e/ou éster em torno de  $1700\text{ cm}^{-1}$  (Banda  $P_2$ ). (LAVALL et al., 2010; PETCHAROEN e SIRIVAT, 2013) Através da deconvolução das bandas de deformação do C=O da região  $1800\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  (LAVALL et al., 2010) e com o auxílio do software *OriginPro* 8 foram feitos os cálculos para determinar a área correspondente a cada pico de absorção do C=O, através da função Gaussiana, conforme ilustra a Figura 16.

Figura 16 - Deconvolução das bandas de deformação do C=O para o espectro de TPU.



Calcula-se a área relativa a cada pico de absorção ( $P_1$  e  $P_2$ ) para verificar se o TPU apresenta maior ou menor quantidade de ligações de hidrogênio com os grupos uretanos e/ou éster. Outra região utilizada para avaliar a interação entre os segmentos rígidos e flexíveis é a  $3500-3000\text{ cm}^{-1}$ , onde as bandas de absorção correspondem aos grupos amina. Porém, não foi possível fazer a deconvolução por causa da baixa intensidade das bandas de absorção na região de  $3500-3000\text{ cm}^{-1}$ . Para analisar a interação entre o TPU e os aditivos condutores, também foi feita a deconvolução dos espectros de infravermelho das misturas com 5% em massa de NFC, 5% em massa de NFC.PPy e 10% em massa de PPy, utilizando a mesma metodologia utilizada para o TPU puro. Conforme Figura 17, observa-se uma diminuição da área da banda ( $P_1$ ) referente à absorção do C=O livre, com a incorporação dos aditivos condutores e aumento da área da banda ( $P_2$ ) correspondente à banda de absorção do C=O ligado em relação ao TPU puro.

Figura 17 – Deconvolução das bandas de deformação do C=O para o espectro de TPU e das misturas com 5% em massa de NFC e NFC.PPy e 10% em massa de PPy.



Os resultados da deconvolução do TPU e das misturas contendo diferentes concentrações de aditivos são mostrados na Tabela 3. Os espectros de FTIR das misturas com 10 e 15% em massa de NFC e NFC.PPy e misturas com 20 e 30% em massa de PPy estão apresentados no Apêndice A.



Tabela 3 – Resultados da deconvolução das bandas de deformação C=O para os espectros do TPU e das misturas.

Amostra	P <sub>1</sub> (cm <sup>-1</sup> )	P <sub>2</sub> (cm <sup>-1</sup> )	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	I <sub>1700/1730</sub>
<b>TPU</b>	1732	1704	55,26	44,74	0,81
<b>5% NFC</b>	1732	1704	31,93	68,07	2,13
<b>10% NFC</b>	1726	1688	29,12	70,88	2,43
<b>15% NFC</b>	1721	1677	25,43	74,57	2,93
<b>5% NFC.PPy</b>	1733	1705	32,75	67,25	2,05
<b>10% NFC.PPy</b>	1726	1689	26,41	73,59	2,79
<b>15% NFC.PPy</b>	1722	1680	25,74	74,26	2,89
<b>10% PPy</b>	1734	1704	43,85	56,15	1,28
<b>20% PPy</b>	1733	1704	32,75	67,25	2,05
<b>30% PPy</b>	1729	1696	19,76	80,24	4,06

Como a razão entre as áreas das bandas de absorção I<sub>1700/1730</sub> das misturas é maior que a razão do TPU puro, esses valores indicam que pode ter ocorrido a interação entre os grupos presentes da matriz polimérica e dos aditivos condutores. No caso das misturas de TPU/PPy sugere-se que ocorre a ligação de hidrogênio entre os grupos amina (-NH-) do PPy e carbonila (C=O) do TPU (ECCO, 2011), enquanto que para as misturas de TPU/NFC pode ocorrer a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos uretanos do TPU com os grupos presentes na superfície do NFC, tais como quinonas, fenóis, carboxifenóis, lactonas, entre outros. A interação entre os componentes da mistura pode induzir a separação das fases rígida e flexível do TPU (SARON e FELISBERTI, 2006)

### 5.2.2 Análise termogravimétrica (TG)

As Figuras 18 e 19 mostram as curvas de TG e DTG, respectivamente, para o TPU e para as misturas de TPU/NFC, TPU/PPy e TPU/NFC.PPy com 10% de aditivos condutores. A curva de TG mostra que o TPU puro é estável termicamente até em torno de 250 °C quando começa a perda de massa. Na Figura 16, pode-se observar que a degradação térmica ocorre em dois estágios. Essas informações estão de acordo com a literatura (BARICK e TRIPATHY, 2011), sendo que o primeiro estágio de perda de massa ocorre entre 250 e 340 °C, com a decomposição dos grupos uretanos, correspondentes aos segmentos rígidos da estrutura do TPU, apresentando uma perda de massa de 13,51 %. O segundo estágio corresponde à decomposição do poliálcool à base de poliéster, que são os segmentos flexíveis, iniciando em 340 °C e finalizando em 520 °C, com perda de massa de 73,72%, aproximadamente.

Figura 18 - Curvas de TG para o TPU e misturas de TPU/NFC, TPU/PPy e TPU/NFC.PPy com 10% de aditivos condutores.

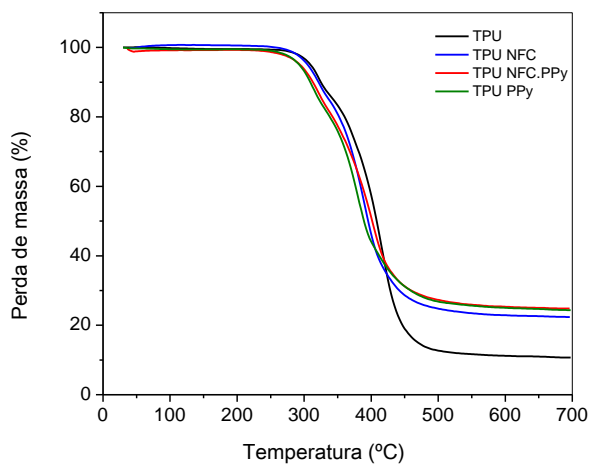
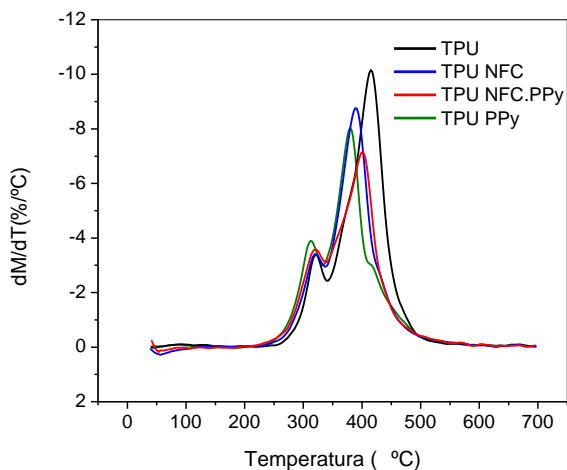


Figura 19 - Curvas de DTG para o TPU e misturas de TPU/NFC, TPU/PPy e TPU/NFC.PPy com 10% de aditivos condutores.



De acordo com a Figura 18, não é possível observar diferença na temperatura de início da degradação térmica com a adição dos aditivos condutores, no entanto as curvas de DTG indicam que ocorre a mudança na temperatura de início da degradação do TPU, conforme a Figura 19, porque há variação dos picos das curvas de DTG.

A Tabela 4 apresenta os dados das curvas de TG e DTG do TPU e das misturas. São mostradas as temperaturas ( $T_1$  e  $T_2$ ) e as perdas de massa ( $Pm_1$  e  $Pm_2$ ) de cada etapa de degradação e a massa residual a 700 °C. A  $T_1$  que corresponde à temperatura de degradação térmica máxima dos segmentos rígidos e a  $T_2$  é a temperatura de degradação máxima dos segmentos flexíveis. Nos segmentos rígidos, não foi observada uma variação expressiva na temperatura de degradação térmica. Porém, na  $T_2$  nota-se que pode ter ocorrido mudança no mecanismo de degradação, pois a variação de temperatura é relativamente maior, indicando que pode haver interação entre os segmentos flexíveis e os aditivos condutores. Esses resultados corroboram com os resultados apresentados no trabalho de Ramôa para as misturas contendo poliuretano termoplástico com NFC e nanotubos de carbono (NTC). (RAMÔA, 2011)

Tabela 4 - Dados experimentais da degradação térmica do TPU e das misturas obtidas das curvas de TG e DTG.

<b>Amostra</b>	<b><math>T_1</math> (°C)</b>	<b><math>T_2</math> (°C)</b>	<b><math>Pm_1</math> (%)</b>	<b><math>Pm_2</math> (%)</b>	<b>Massa residual (700°)</b>
<b>TPU</b>	320	416	13,52	73,72	10,67
<b>5% NFC</b>	323	401	16,08	68,41	12,84
<b>10% NFC</b>	323	390	16,36	59,73	22,36
<b>5% NFC.PPy</b>	326	410	15,61	64,10	17,77
<b>10% NFC.PPy</b>	323	402	18,19	53,90	24,82
<b>10% PPy</b>	315	381	19,78	47,40	24,35
<b>20% PPy</b>	307	371	19,60	53,19	27,68

\* $T_1$  e  $T_2$  correspondem às temperaturas nas quais a taxa de degradação é máxima e  $Pm_1$  e  $Pm_2$  são as perdas de massa correspondentes a cada etapa de degradação.

Em todas as misturas houve o aumento da quantidade de massa residual a 700 °C, em relação do TPU puro, à medida que se aumenta a quantidade de aditivos condutores.

### **5.2.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA)**

O comportamento viscoelástico do TPU e das misturas foi analisado por DMA. Os resultados da variação do módulo de armazenamento ( $E'$ ),  $\tan \delta$  e módulo de perda ( $E''$ ) das misturas de TPU/NFC e TPU/NFC.PPy são mostrados nas Figuras 20 e 21, respectivamente, na faixa de temperatura de -70 a 80 °C. As misturas de TPU/NFC e TPU/NFC.PPy apresentam um aumento do módulo de armazenamento, enquanto que a intensidade da tangente de perda é reduzida com a incorporação dos aditivos condutores, provavelmente devido a restrição da movimentação da cadeia de TPU, induzindo o aumento da rigidez destes materiais em comparação ao TPU puro. Nota-se ainda que o pico da tangente de perda, isto é a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do TPU, tende a deslocar-se para menores temperaturas com a adição do NFC ou NFC.PPy. Este comportamento corrobora com as análises dos espectros de FTIR e curvas de TG que mostram que existe interação entre a fase dispersa e a matriz de TPU.

Figura 20 - Variação do módulo de armazenamento ( $E'$ ),  $\tan \delta$  e módulo de perda ( $E''$ ) em função da temperatura para o TPU e as misturas de TPU/NFC.

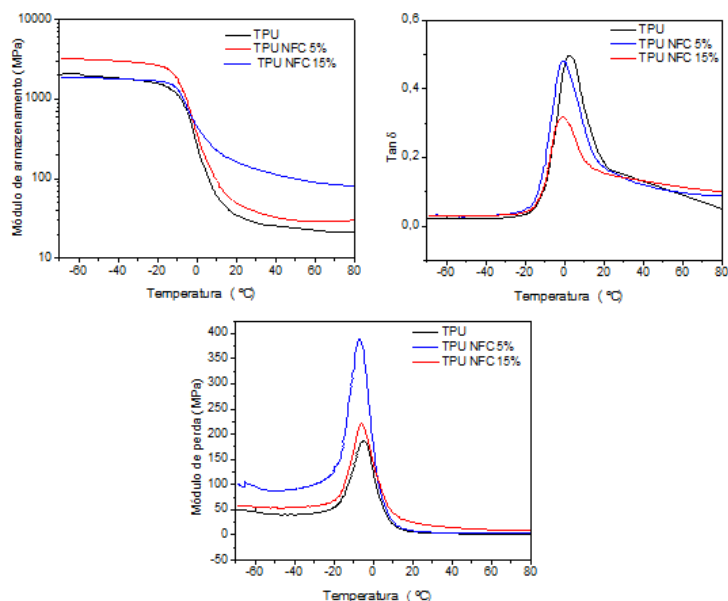
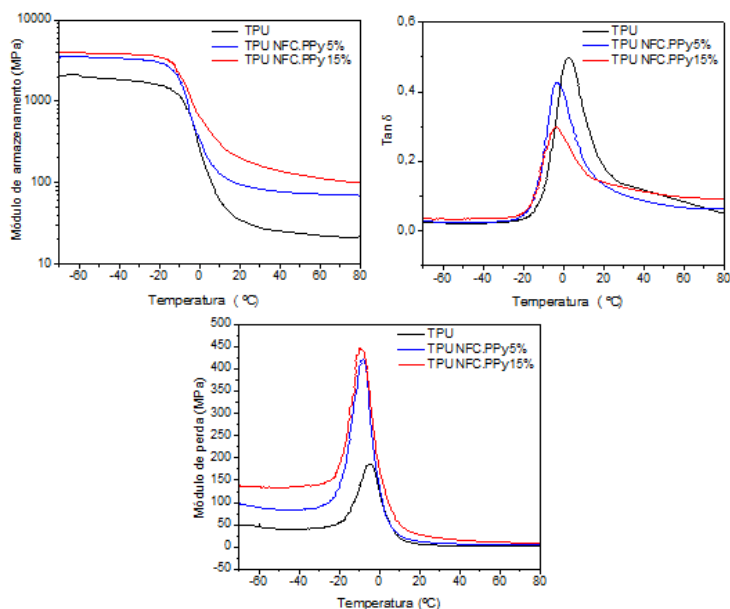
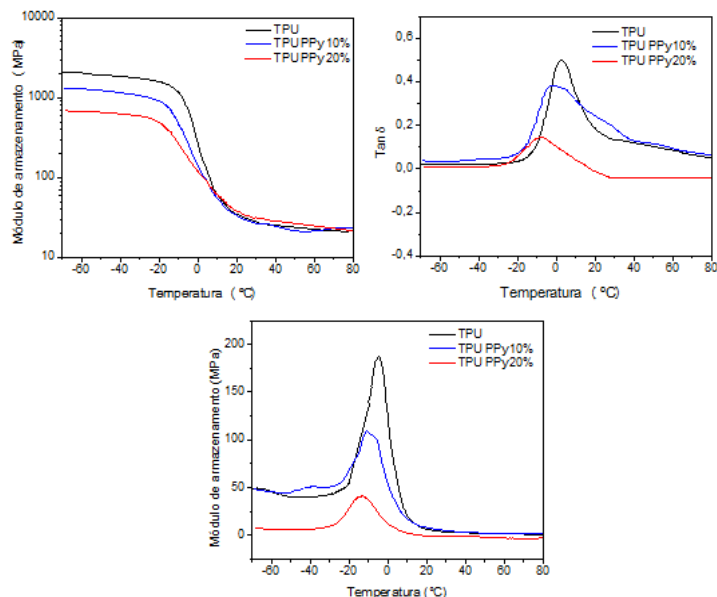


Figura 21 - Variação do módulo de armazenamento ( $E'$ ) e  $\tan \delta$  e módulo de perda ( $E''$ ) em função da temperatura para o TPU e as misturas de TPU/NFC.PPy.



A Figura 22 ilustra a variação do módulo de armazenamento ( $E'$ ),  $\tan \delta$  e módulo de perda ( $E''$ ) do TPU e as misturas de TPU/PPy em função da temperatura. Nota-se uma redução do módulo de armazenamento e o pico da tangente de perda do TPU é deslocado para menores temperaturas com a adição do PPy, sugerindo a redução da rigidez do material e aumento da movimentação molecular da matriz polimérica, devido a presença do DBSA que provavelmente está atuando como agente plastificante.

Figura 22 - Variação do módulo de armazenamento ( $E'$ ) e  $\tan \delta$  e módulo de perda ( $E''$ ) em função da temperatura para o TPU e as misturas de TPU/PPy.



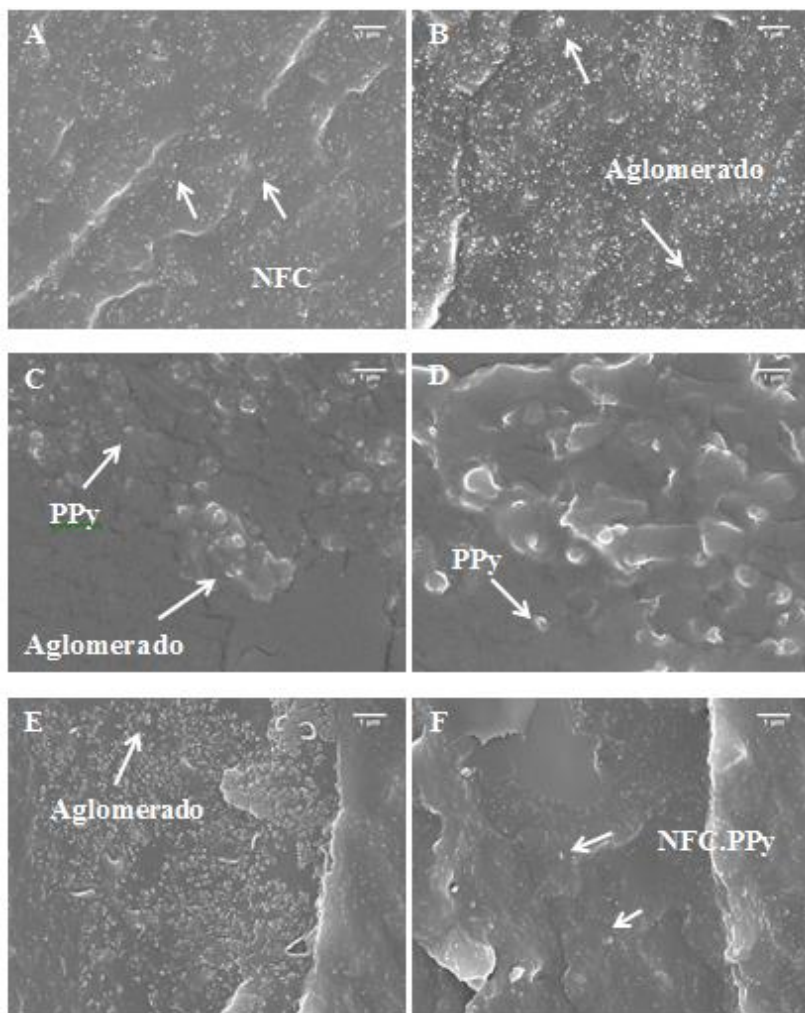
#### 5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (SEM-FEG)

As imagens obtidas por microscopia eletrônica por emissão de campo das superfícies de fratura das misturas de TPU com 10% em massa de NFC, NFC.PPy e PPy são mostradas na Figura 23. De maneira geral, em todas as misturas, os aditivos condutores apresentam-se bem distribuídos na matriz polimérica de TPU.

Na mistura TPU/NFC, apesar do NFC estar bem distribuído, há a formação de aglomerados de NFC matriz. Na mistura de TPU/PPy com 10% em massa observa-se a formação de aglomerados de partículas de PPy bem distribuídos no TPU e também a presença de aglomerados. O NFC.PPy apresenta-se na forma de aglomerados bem distribuídos na mistura de TPU/NFC.PPy.



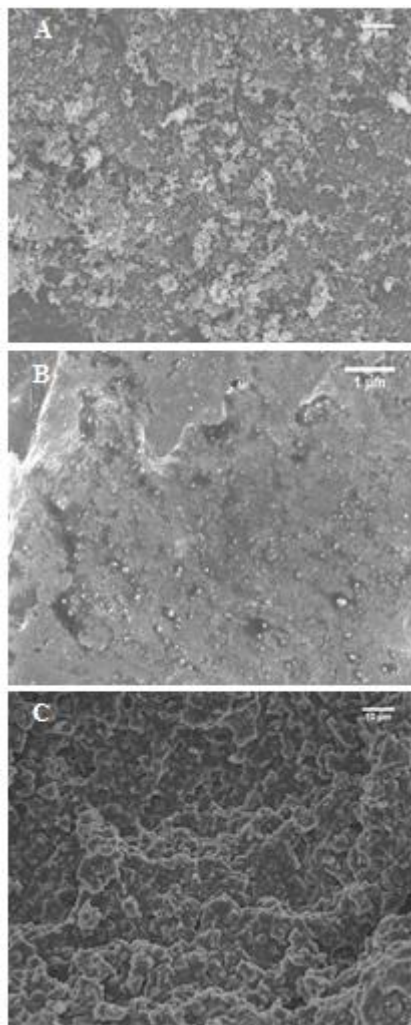
Figura 23 - Imagens de SEM-FEG para as misturas com 10% em massa de NFC (A,B), PPy (C,D) e NFC.PPy (E,F).



Para maiores concentrações de aditivos condutores (15% em massa de NFC e 15% em massa de NFC.PPy e 30% em massa de PPy), pode-se observar a formação de uma rede condutora, pois há o aumento do número de contato entre as partículas de aditivos condutores na matriz de TPU, conforme mostra a Figura 24, resultando no aumento da

condutividade elétrica das misturas, conforme será discutido na seção 5.2.5.

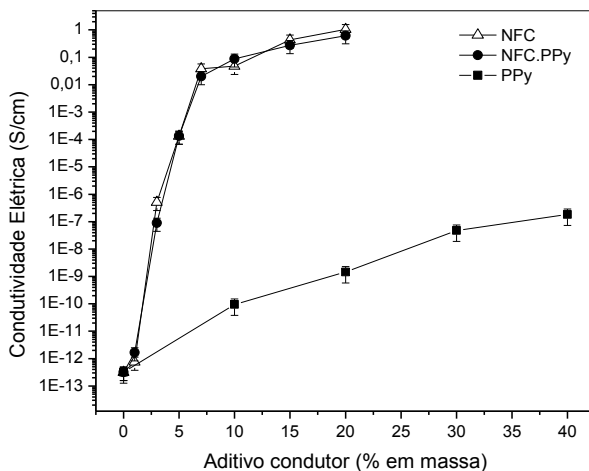
Figura 24 - Imagens de SEM-FEG para misturas com 15% em massa de NFC (A) e 15% em massa de NFC.PPy (B), e misturas com 30% em massa de PPy (C).



### 5.2.5 Condutividade elétrica

A Figura 25 ilustra a variação da condutividade elétrica das misturas em função da adição dos aditivos condutores (NFC, PPy e NFC.PPy). A concentração e o tipo de aditivo condutor utilizado nas misturas são fatores que influenciam diretamente nos valores de condutividade elétrica. Para as misturas TPU/NFC e TPU/NFC.PPy, a condutividade elétrica aumentou significativamente, já em baixas concentrações de aditivos condutores (1 e 3% em massa). Para as misturas contendo concentrações acima de 15 % em massa de NFC e NFC.PPy, a condutividade aproximou-se dos valores de condutividade dos aditivos puros, (2,1 e 30 S/cm, para o NFC e NFC.PPy, respectivamente), ou seja, observou-se um aumento de condutividade elétrica de 13 ordens de grandeza em relação ao TPU puro ( $3,15 \times 10^{-13}$  S.cm<sup>-1</sup>). Essa mudança na condutividade elétrica é explicada pela teoria da percolação, pois ocorre a formação de caminhos condutores, favorecendo o aumento do contato entre as partículas de NFC e NFC.PPy.

Figura 25 - Comportamento da condutividade elétrica em função da concentração de aditivo condutor nas misturas.



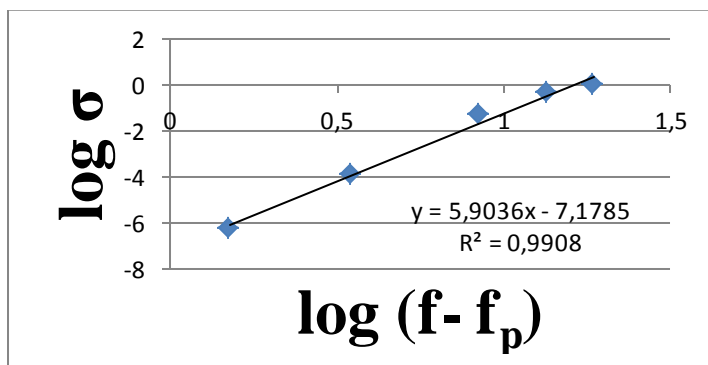
Por outro lado, nas misturas de TPU/PPy, não atinge-se valores de condutividade elétrica próximos ao do PPy puro ( $2,2 \times 10^{-1}$  S/cm), sendo que para a maior concentração de PPy (40% em massa), a condutividade é de  $1,82 \times 10^{-7}$  S/cm, ou seja, ocorre um aumento de 6 ordens de grandeza na condutividade elétrica em relação ao TPU puro ( $3,15 \times 10^{-13}$  S/cm). Esse comportamento foi também observado por Mravčáková et al. em misturas de polipropileno (PP) e polipirrol. As misturas de PP/PPy atingiram valores máximos de condutividade de  $10^{-5}$  S/cm para a concentração de 34% em massa de PPy. Um dos motivos para esse valor baixo de condutividade pode ser explicado pela quebra de aglomerados e/ou degradação da cadeia polimérica do PPy devido a taxa de cisalhamento e temperatura. (MRAVČKOVÁ et al., 2006) Os valores de condutividade elétrica do TPU e das misturas são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores de condutividade elétrica do TPU e das misturas.

Sistema	Amostra	Condutividade elétrica (S/cm)
TPU	TPU puro	$(3,15 \pm 0,27) \times 10^{-13}$
	1% NFC	$(7,55 \pm 0,19) \times 10^{-13}$
	3% NFC	$(5,11 \pm 0,40) \times 10^{-7}$
	5% NFC	$(1,33 \pm 0,12) \times 10^{-4}$
	7% NFC	$(3,85 \pm 0,04) \times 10^{-2}$
	10% NFC	$(4,73 \pm 0,13) \times 10^{-2}$
	15% NFC	$(4,34 \pm 0,04) \times 10^{-1}$
	20% NFC	$1,04 \pm 0,22$
TPU/PPy	10% PPy	$(9,49 \pm 0,16) \times 10^{-11}$
	20% PPy	$(1,44 \pm 0,17) \times 10^{-9}$
	30% PPy	$(4,75 \pm 0,11) \times 10^{-8}$
	40% PPy	$(1,82 \pm 0,03) \times 10^{-7}$
TPU/ NFC.PPy	1% NFC.PPy	$(1,65 \pm 0,41) \times 10^{-12}$
	3% NFC.PPy	$(8,83 \pm 0,11) \times 10^{-8}$
	5% NFC.PPy	$(1,34 \pm 0,05) \times 10^{-4}$
	7% NFC.PPy	$(2,01 \pm 0,28) \times 10^{-2}$
	10% NFC.PPy	$(8,78 \pm 0,13) \times 10^{-2}$
	15% NFC.PPy	$(2,71 \pm 0,09) \times 10^{-1}$
	20% NFC.PPy	$(6,18 \pm 0,06) \times 10^{-1}$

A partir dos resultados experimentais da Figura 25, foi calculado o limiar de percolação elétrico das misturas. Para determinar os valores do limiar de percolação e expoente crítico, previsto na teoria da percolação, a partir da Equação 1 citada anteriormente, foram construídas curvas de  $\log \sigma$  em função de  $\log (f-f_p)$  para as misturas contendo TPU/NFC, TPU/NFC.PPy e TPU/PPy, conforme ilustrado na Figura 26 para as misturas de TPU/NFC. O  $f_p$  foi obtido pela equação da reta do gráfico, com melhor coeficiente de correlação linear. O  $t$  foi determinado pelo coeficiente angular da reta. Para as misturas de TPU/PPy e TPU/NFC.PPy utilizou-se a mesma metodologia e as curvas de  $\log \sigma$  em função de  $\log (f-f_p)$  estão no Apêndice B.

Figura 26 - Gráfico do  $\log \sigma$  versus  $\log (f-f_p)$  para as misturas de TPU/NFC.



A Tabela 6 mostra os valores dos limiares de percolação elétricos e do expoente crítico das misturas de TPU/NFC, TPU/NFC.PPy e TPU/PPy.

Tabela 6 - Valor de  $f_p$  e expoente crítico para o limiar de percolação.

Misturas	$f_p$ (% em massa)	Expoente crítico (t)	Coeficiente de correlação linear (R)
TPU NFC	1,5	5,90	0,99
TPU NFC.PPy	1,9	6,23	0,98
TPU PPy	10,1	5,43	0,98

O menor valor de  $t$  indica menor número de contatos entre partículas e/ou aglomerados, e portanto menor quantidade de caminhos condutores. Esse comportamento pode ser influenciado pelo tipo de processamento das misturas.

Os valores de  $t$  podem variar entre 1,6 a 2 para sistemas tridimensionais (RAMÔA, 2011). Porém, podem existir valores de  $t$  mais elevados, de acordo com a complexidade da rede condutora. Valores de  $t$  entre 2 e 4 estão relacionados à percolação múltipla. No entanto, todas as misturas apresentam valores superiores a 4, que podem estar relacionados ao tunelamento de elétrons. (MARTINS, 2012)

### **5.2.6 Proteção contra interferência eletromagnética (EMI SE)**

As Figuras 27, 28 e 29 ilustram a eficiência de blindagem eletromagnética (EB) em função da frequência para as misturas de TPU/NFC, TPU/PPy, e TPU/ NFC.PPy, respectivamente. Em todas as misturas a EB não é afetada pelo aumento da frequência. Observa-se que a incorporação de maior quantidade de aditivo condutor aumenta EB da mistura devido à formação de uma rede condutora que induz o incremento da condutividade elétrica da mistura e da interação entre os aditivos e a radiação eletromagnética incidente. (ECCO, 2011).

Figura 27 - Eficiência de blindagem em função da frequência do TPU e das misturas com 15 e 20% em massa de NFC.

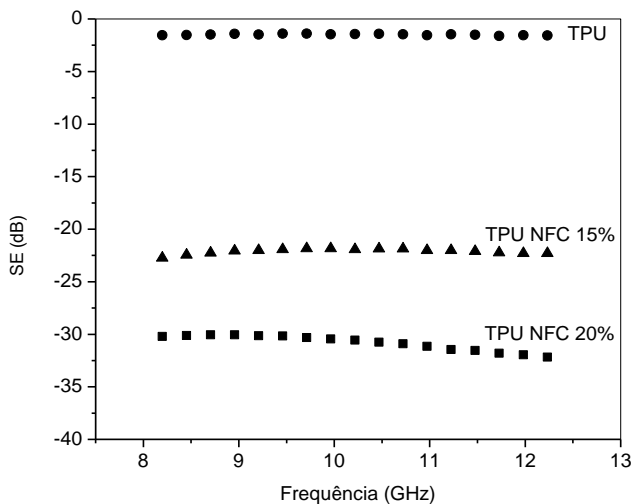


Figura 28 - Eficiência de blindagem em função da frequência do TPU e das misturas com 30 e 40 % em massa de PPy.

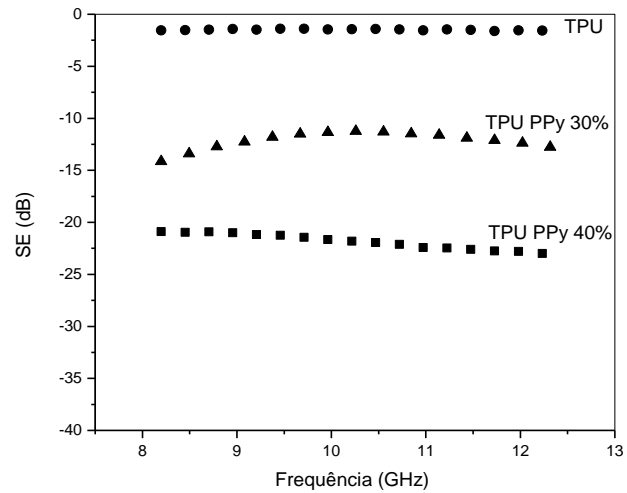
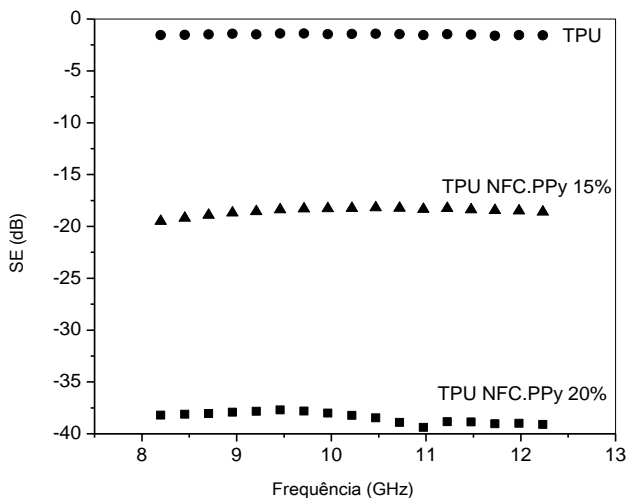


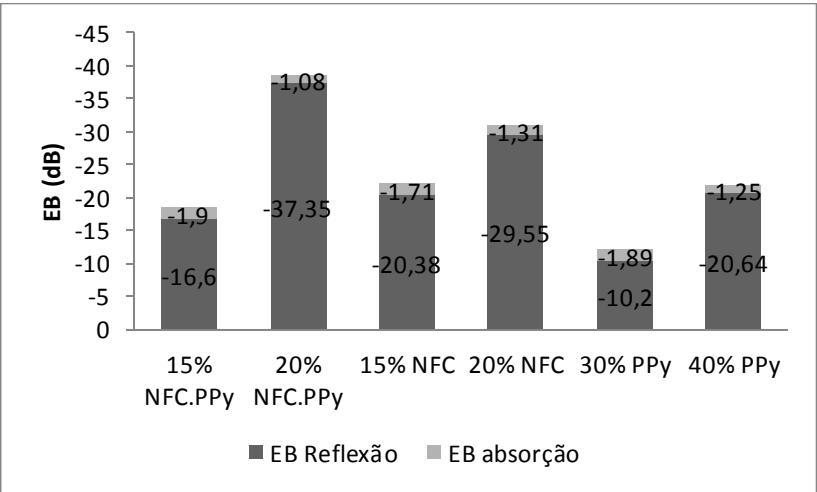


Figura 29 - Eficiência de blindagem em função da frequência do TPU e das misturas com 15 e 20 % em massa de NFC.PPy.



A Figura 30 mostra a EB total média com a fração da EB por reflexão e absorção para as misturas de TPU/NFC, TPU/PPy e TPU/NFC.PPy. Nota-se que os mecanismos de absorção e reflexão das ondas eletromagnéticas contribuem para a EB nas misturas contendo diferentes concentrações de NFC, PPy e NFC.PPy. Entretanto, o mecanismo predominante na blindagem eletromagnética de todas as misturas estudadas é por reflexão.

Figura 30 - Frações de eficiência de blindagem por reflexão e absorção das misturas para as diferentes concentrações de aditivos condutores.



A Tabela 7 mostra os valores de eficiência de blindagem (dB), os valores médios de energia atenuada (%) e os valores de condutividade elétrica ( $\sigma$ ) das misturas e do TPU.

Tabela 7 - Valor médio de atenuação valor médio de energia atenuada e condutividade elétrica das misturas.

Sistema	Amostra	Valor médio de atenuação (dB)	Valor médio de energia atenuada (%)	$\sigma$ (S/cm)
TPU	TPU	-1,49±0,06	29,11	10 <sup>-15</sup>
TPU/NFC	15% NFC	-22,09±0,22	99,38	10 <sup>-1</sup>
	20% NFC	-30,86±0,73	99,92	10 <sup>0</sup>
TPU/PPy	30% PPy	-12,04±0,72	93,66	10 <sup>-8</sup>
	40% PPy	-21,89±0,72	99,34	10 <sup>-7</sup>
TPU/NFC.PPy	15% NFC.PPy	-18,50±0,32	98,58	10 <sup>-1</sup>
	20% NFC.PPy	-38,43±0,52	99,99	10 <sup>-1</sup>

Conforme esperado, as misturas contendo maior concentração de um mesmo aditivo condutor apresentaram maior condutividade elétrica

e maior EB devido a formação de uma rede percolativa que interage mais eficientemente com as ondas eletromagnéticas. Nota-se também que o maior valor de condutividade elétrica foi para a mistura com 20% em massa de NFC. Entretanto a EB deste material é menor quando comparado à da mistura de TPU/NFC.PPy para a mesma concentração mássica de aditivo. Este resultado sugere que a EB depende também da dispersão e distribuição do aditivo condutor na matriz do polímero isolante, interação entre fase dispersa e matriz, bem como, da interação das partículas do aditivo condutor com a radiação eletromagnética incidente.

Os resultados de EB obtidos neste trabalho mostram que todos as misturas, exceto o com 30% em massa de PPy, são materiais promissores para serem utilizados para blindagem eletromagnética, pois são capazes de atenuar mais de 98,5% da radiação incidente.



## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Misturas físicas facilmente processáveis com as propriedades do TPU associadas às propriedades elétricas do negro de fumo (NFC), negro de fumo modificado com polipirrol (NFC.PPy) ou PPy podem ser obtidas a partir da mistura por fusão utilizando-se misturador interno Haake.

As condições de processamento utilizadas para a obtenção das misturas poliméricas condutoras de eletricidade permitiram a boa dispersão e distribuição dos aditivos na matriz de TPU, conforme a análise de SEM-FEG. Com o aumento da concentração dos aditivos condutores ocorreu a formação de uma rede condutora, resultando no aumento da condutividade elétrica de até 13 ordens de grandeza, atingindo valores próximos aos dos aditivos condutores puros.

Os espectros de FTIR, curvas de TG e análise de DMA sugerem que existe interação dos grupos específicos dos aditivos condutores com grupos uretano da matriz de TPU, contribuindo para a redução do limiar de percolação.

A incorporação dos aditivos condutores no TPU para as misturas de TPU/NFC e TPU/NFC.PPy resultou no aumento da rigidez em comparação ao TPU puro. Esse comportamento foi comprovado pelo aumento do módulo de armazenamento e redução da intensidade da tangente de perda. Por outro lado, o DBSA atuou como agente plastificante para as misturas de TPU/PPy, uma vez que o módulo de armazenamento e o pico da tangente de perda, que corresponde à Tg diminuem com a adição do PPy contendo DBSA.

Nesse estudo, o mecanismo de atenuação de ondas eletromagnéticas predominante em todas as misturas foi por reflexão e a mistura com 20 % em massa de NFC.PPy, apresentou melhor Eficiência de Blindagem (EB), com capacidade de atenuar 99,99% da radiação incidente. Esses valores confirmam que esses materiais são promissores para uso na blindagem eletromagnética.



## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Estudar a eficiência de blindagem para as misturas com 5 e 10 % em massa de NFC e de NFC.PPy e 10 e 20% em massa de PPy.

Avaliar a eficiência de blindagem eletromagnética em misturas com espessura maior que a utilizada nesse trabalho.

Realizar um estudo reológico do TPU e misturas por reometria de placas paralelas.

Caracterizar as misturas por espectroscopia Raman para verificar a interação entre os aditivos e o TPU e corroborar com os resultados obtidos por FTIR.

Realizar ensaios mecânicos para analisar a influência da incorporação dos aditivos condutores nas propriedades mecânicas das misturas.





## REFERÊNCIAS

AL-SALEH, M. H.; SUNDARARAJ, U. A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites. **Carbon**, v. 47, p. 2-22, 2009.

BARICK, A. K.; TRIPATHY, D. K. Preparation, characterization and properties of acid functionalized multi-walled carbon nanotube reinforced thermoplastic polyurethane nanocomposites. **Materials Science and Engineering B**, v. 176, p. 1435-1447, 2011.

Blinova, V. N.; Stejskal, J.; Trchová, M.; Prokes, J.; Omastová, M. Polyaniline and Polypyrrole: A Comparative Study of the Preparation. **European Polymer Journal**. V.43, p. 2331-2341, 2007.

BOSCHI, C.; AROSIO, C.; BERTINI, F.; FREDDI, G. CATELLANI, M. Bio-based conductive composites: Preparation and properties of polypyrrole (PPy)-coated silk fabrics. **Synthetic Metals**, v. 159, p. 246-253, 2009.

BOUBAKRI, A.; HADDAR, N.; ELLEUCH, K.; BIENVENU, Y. Impact of aging conditions on mechanical properties of thermoplastic polyurethane. **Materials and Design**, v. 31, p. 4194-4201, 2010.

BRADY, S., DIAMOND, D.; LAU, K. T. Inherently Conducting Polymer Modified Polyurethane smart foam for pressure sensing. **Sensors and Actuators**. v. 119, p. 198-404, 2005.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros**: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2ª. ed. São Paulo: Artibler, 2006. 280 p.

CERVANTES, J. M. U; ESPINOSA, J. I. M.; CAUICH-RODRÍGUEZ, J. V., ÁVILA- ORTEGA, A. ; VÁZQUEZ-TORRES, H.; MARCOS-FERNÁNDEZ, A. M.; ROMÁN, J. S. TGA/FTIR studies of segmented aliphatic polyurethanes and their nanocomposites prepared with comercial montmorillonites. **Polymer Degradation and Stability**. v. 94, p. 1666-1677, 2009.

CHRONAKIS, I. S.; GRAPENSON, S.; JAKOB, A. Conductive polypyrrole nanofibers via electrospinning: Electrical and morphological properties. **Polymer**, v. 47, p. 1597-1603, 2006.

CRAWFORD, D. M.; BASS, R. G.; HAAS, T. W. Strain effects on thermal transitions and mechanical properties of thermoplastic polyurethane elastomers. **Thermochimica Acta**. v. 323. p. 53-63, 1998.

DAI, K.; XU, X.; LI, Z. Electrical conductive carbon black (CB) filled in situ microfibrillar poly(ethylene terephthalate) (PET)/polyethylene (PE) composite with a selective CB distribution. **Polymer**, v. 48, p. 849-859, 2007.

DAI, K.; ZHAO, S.; ZHENG, G.; LIU, C.; CHEN, J.; SHEN, C. Tuning of liquid sensing performance of conductive carbon black (CB)/polypropylene (PP) composite utilizing a segregated structure. **Composites: Part. A**, v. 55, p. 11-18, 2013.

DAN, C.H.; LEE, M. H.; KIM, Y. D.; MIN, B. H.; KIM, J. H. Effect of clay modifiers on the morphology and physical properties of thermoplastics polyurethane/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 47, p. 6718-6730, 2006.

DANG, Z. M.; SHEHZAD, K.; ZHA, J. W.; MUJAHID, A.; HUSSAIN, T.; NIE, J. Complementary percolation characteristics of carbon fillers based electrically percolative thermoplastic elastomer composites. **Composites Science and Technology**, v. 72, p. 28-35, 2011.

DAS, A.; HAYVACI, H. T.; TIWARI, M. K.; BAYER, I.S.; ERRICOLO, D.; MEGARIDIS, C. M. Superhydrophobic and conductive carbon nanofiber/PTFE composite coatings for EMI shielding. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 353, p. 311-315, 2011.

DAS, N.C.; CHAKI, T. K., KHAISTGIR, D. Effect of processing parameters, applied pressure and temperature on the electrical resistivity of rubber-based conductive composites. **Carbon**. v. 40, p. 807-816, 2002.

DENG, H.; LIN, L.; JI, M.; SHUANGMEI, Z.; YANG, M.; FU, Q. Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials. **Progress in Polymer Science**, 2013.

DENG, H.; SKIPA, T.; ZHANG, R.; LELLINGER, D.; BILOTTI, E.; ALIG, I.; PEIJS, T. Effect of melting and crystallization on the conductive network in conductive polymer composites. **Polymer**, v. 50, p. 3747-3754, 2009.

DIAS, J. C.; DA SILVA, F. S.; REZENDE, M. C.; MARTIN, I. M. Absorvedores de Radiação Eletromagnética Aplicados no Setor Aeronáutico. **Revista de Ciência & Tecnologia**, v. 15, p. 33-42, 2000.

DROBNY, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. William Andrew Publishing Inc. New York, 2007.

ECCO, L. G. **Efeito do surfactante nas propriedades físico-químicas de blendas TPU/PPy**. 2011. 82 p. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

FAEZ, R.; REIS, C.; DE FREITAS, P. S.; KOSIMA, O. K. DE PAOLI, M. A. Polímeros Condutores. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 11, p. 13-19, 2000a.

FAEZ, R.; REZENDE, M. C.; MARTINS, I. M.; DE PAOLI, M. A. Polímeros Condutores Intrínsecos e Seu Potencial em Blindagem de Radiações Eletromagnéticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, p. 130-137, 2000b.

FELLER, J. F.; CHAUVELON, P.; LINOSSIER, I.; GLOUANNEC, P. Characterization of electrical and thermal properties of extruded tapes of thermoplastic conductive polymer composites (CPC). **Polymer Testing**, v. 22, p. 831-837, 2003.

FELLER, J. F.; LANGEVIN, D. ; MARAIS, S. Influence of processing conditions on sensitivity of conductive polymer composites to organic solvent vapours. **Synthetic Metals**, v. 144, p. 81-88, 2004.

FRICK, A.; ROCHMAN, A. Characterization of TPU-elastomers by thermal analysis (DSC). **Polymer Testing**, v. 23, p. 413-417, 2004.

GEETHA, S.; SATHEESH KUMAR, K. K.; RAO, C. R. K.; VIJAYAN, M. TRIVEDI, D. C. EMI Shielding: Methods and Materials - A Review. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 112, p. 2073-2086, 2009.

HE, L.; TJONG, S. C. Low percolation threshold of graphene/polymer composites prepared by solvothermal reduction of graphene oxide in the polymer solution. **Nanoscale Research Letters**, v. 8, p. 132- 138, 2013.

HOLLANDE, S., LAURENT, J. LEBEY, T. High-frequency welding of an industrial thermoplastic polyurethane elastomer-coated fabric. **Polymer**. v. 22, p. 5343-5349, 1998.

HUANG, J. Carbon Black filled conducting polymers and polymer blends. **Advances in Polymer Technology**, v. 21, p. 299-313, 2002.

JAKAB, E.; OMASTOVÁ, M. Thermal decomposition of polyolefin/carbon black composites. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 74, p. 204-214, 2005.

JI, L.; LIN, Z.; LI, Y.; LI, S; LIANG, Y.; TOPRAKCI, O.; SHI, Q.; ZHANG, X.; Formation and characterization of core-sheath nanofibers through electrospinning and surface-initiated polymerization. **Polymer**, v.51, p.4368-4374, 2010.

KANG, T. S.; LEE, S.W.; JOO, J.; LEE, J. Y.; Electrically conducting polypyrrole fibers spun by electrospinning. **Synthetic Metals**, v. 153, p.61-64, 2005.

KASGOV, A.; AKIN, D.; DURMUS, A. Rheological behavior of cycloolefin/copolymer/graphite composites. **Polymer Engineering and Science**, p. 2645-2653, 2012.

KIM, B. R.; LEE, H. K.; PARK, S. H.; KIM, H. K. Electromagnetic interference shielding characteristics and shielding effectiveness of polyaniline-coated films. **Thin Solid Films**, v. 519, p. 3492-3496, 2011.

KUESTER, S. **Preparação e Caracterização de compósitos de poli(estireno-b-etileno-ran-butileno-b-estireno) com grafite expandido: estudo comparativo com compósitos contendo negro de fumo condutor**. 2013. 95 p. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

LAKSHMI, K.; JOHN, H.; MATHEW, K. T.; JOSEPH, R.; GEORGE, K. E. Microwave absorption, reflection and EMI shielding of PU-PANI composite. **Acta Materialia**, v. 57, p. 371-375, 2009.

LAVALL, R. L.; SALES, J. A.; BORGES, R. S.; CALADO, H. D. R.; MACHADO, J. C.; WINDMÖLLER, D.; SILVA, G. G. Nanocompósitos de poliuretana termoplástica e nanotubos de carbono de paredes múltiplas para dissipação eletrostática. **Química Nova**, v. 33, p. 133-140, 2010.

LEE, J. K.; KIM, D. Y.; KIM C. Y. Synthesis of soluble polypyrrole of the doped state in organic solvents. **Synthetic Metals**, v. 74, p. 103-106, 1995.

LIU, C. C.; WALTERS, A. B.; VANMCE, M.A. MEASUREMENT OF ELECTRICAL PROPERTIES OF A CARBON BLACK. **Carbon**, v. 33, p. 1699-1708, 1995.

LONG, C. M.; NASCARELLA, M. A.; VALBERG, P. A. Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions. **Environmental Pollution**, v. 181, p. 271-286, 2013.

MAHAPATRA, S. P.; SRIDHAR, V.; TRIPATHY, D. K. Impedance analysis and electromagnetic interference shielding effectiveness of conductive carbon black reinforced microcellular EPDM rubber vulcanizates. **Polymer Composites**, v. 29, p. 465-472, 2008.

MARTINS, N. **Misturas físicas de polipropileno com aditivos condutores: obtenção, caracterização e aplicação para blindagem eletromagnética**. 2012. 89 p. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2012.

MARTINS, R. R. **Blendas de Elastômeros Termoplásticos SEBS e Polianilina: Preparação e Avaliação das Propriedades Eletromecânicas**. 2008. 61 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

MERLINI, C.; ROSA, B. S.; MÜLLER, D.; ECCO, L. G.; RAMÔA, S. D. S.; BARRA, G. M. O. Polypyrrole Nanoparticles Coated Amorphous Short Silica Fibers: Synthesis and Characterization. **Polymer Testing**. v. 31, p. 971-977, 2012.

MINGJUAN, H.; CHU, Y.; LI, L.. Properties of oligopyrrole doped dodecylbenzene-sulfonic acid prepared with different oxidants in reversed microemulsion. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 324, p. 143-148, 2008.

MORENO, I. A. E.; DIAZ, A. D.; DUARTE, M. E. M.; GÓMEZ, R.I. Strain effect on the eletrical conductivity of CB/SEBS and GP/SEBS composites. **Macromol. Symp.**, p. 361-368, 2009.

MRAVČKOVÁ, M.; OMASTOVÁ, M.; PÖTSCHKE, P.; POZSGAY, A.; PUKÁNSZKY, B.; PIONTECK, J. Poly(propylene)/montmorillonite/polypyrrole composites: structure and conductivity. **Polymers for Advanced Technologies**. V. 17, p. 715-726, 2006.

MÜLLER, D. **Estudo das propriedades físico-químicas de blendas de polipirrol com celulose bacteriana e SEBS**. Qualificação de Doutorado. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 61 p., 2010.

MÜLLER, D.; GARCIA, M.; SALMORIA, G. V.; PIRES, A. T. N.; PANIAGO, R.; BARRA, G. M. O. SEBS/PPy.DBSA Blends:

Preparation and Evaluation of Electromechanical and Dynamic Mechanical Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v.120, p. 351–359, 2011.

PALANIAPPAN, S., JOHN, A. Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway. **Progress in Polymer Science**. v. 33, p. 732-758, 2008.

PANTEA, D.; DARMSTADT, H.; KALIAGUINE, S. SÜMMCHEN, L.; ROY, C. Electrical conductivity of thermal carbon blacks: Influence of surface chemistry. **Carbon**, v. 39, p. 1147-1158, 2001.

PAVLOVSKY, S.; SIEGMANN, A. Chemical sensing materials. I. Electrically conductive SEBS copolymer systems. **Journal of applied polymer science**, v.113, p. 3322-3329, 2009.

PETCHAROEN, K.; SIRIVAT, A. Electrostrictive properties of thermoplastic polyurethane elastomer: Effects of urethane type and soft/hard segment composition. **Current Applied Physics** v. 13, p. 1119-1127, 2013.

PIANA, F.; PIONTECK, J. Effect of the melt processing conditions on the conductive paths formation in thermoplastic polyurethane/expanded graphite (TPU/EG) composites. **Composites Science and Technology**. v. 80, p. 39-46, 2013.

PYO, M.; HWANG, J.H. Conductivity Changes Of Dodecylbenzenesulfonic Acid-Doped Polyaniline During Pressure Loading/Unloading. **Synthetic Metals**. 2009.

RAMÔA, S. D. A. S. **Nanocompósitos de montmorilonita/polipirrol: obtenção, caracterização e avaliação da viabilidade na utilização como aditivo condutor para ser incorporado em matriz de poliuretano termoplástico**. Qualificação de Doutorado. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 91 p., 2013.

RAMÔA, S. D. A. S. **Preparação e caracterização de compósitos de poliuretano termoplástico com negro de fumo condutor e nanotubos de Carbono**. 2011. 140 p. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós-

Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2011.

SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, J.; MACÍAS-GARCIA, A.; ALEXANDRE-FRANCO, M. F.; GÓMEZ-SERRANO, V. Electrical conductivity of carbon blacks under compression. **Carbon**, v. 43, p. 741-747, 2005.

SARON, C. FELISBERTI, M. I. Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros. *Química Nova*. v. 29, p. 124-128, 2006.

SAU, K. P.; CHAKI, T. K.; KHASTGIR, D. Electrical and Mechanical Properties of Conducting Carbon Black Filled Composites Based on Rubber and Rubber Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, p. 887-895, 1999.

SENGUPTA, R.; BHATTACHARYA, M.; BANDYOPADHYAY, S.; BHOWMICK, A. K. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. **Progress in Polymer Science**. v. 36, p. 638-670, 2011.

SILVA, M. J. **Preparação e caracterização elétrica do compósito de poliuretano/negro de fumo**. 2009. 101 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista. Ilha Solteira, 2009.

SKOTHEIM A.; REYNOLDS, J. R. Conjugated Polymers – theory, synthesis, properties and characterization. **Handbook of Conducting Polymer**, v. 2, p. 1-87, 1998.

STAUFFER, D.; AHARONY, A. **Introduction to percolation theory**. 2 ed. London: Taylor and Francis, 1992.

STRÜMLER, R.; GLATZ-REICHENBACH, J. Conducting Polymer Composites. **Journal of Electroceramics**. v. 3, n.4, p. 329-346, 1999.

THONGRUANG, W.; SPOTANK, R. J.; BALIK, C. M. Correlated electrical conductivity and mechanical property analysis of high-density polyethylene filled with graphite and carbon fiber. **Polymer**. v. 43, p. 2279-2286, 2002.



WANG, L.; LI, X. G.; YANG, Y. L. Preparation, properties and applications of polypyrroles. **Reactive & Functional Polymers**, v. 47, p. 125-139, 2001.

WANG, X.; LUO, X. A polymer network based on thermoplastic polyurethane and ethylene–propylene–diene elastomer via melt blending: morphology, mechanical properties, and rheology. **European Polymer Journal**. v. 40, p. 2391-2399, 2004.

WU, N.; CAO, Q.; WANG, X.; CHEN, Q. Study of a novel porous gel polymer electrolyte based on TPU/PVdF by electrospinning technique. **Solid State Ionics**. v. 103, p. 42-46, 2011.

WU, Y.; ALICI, G.; MADDEN, J. D. W., SPINKS, G. M.; WALLACE, G. G. Soft Mechanical Sensores Through Reverse Actuation. **Advanced Functional Materials**. v. 17, p. 3216-3222, 2007.



## APÊNDICE A - Infravermelho

Figura A1 - Deconvolução das bandas de deformação do C=O para os espectros das misturas com 10 e 15% em massa de NFC, respectivamente.

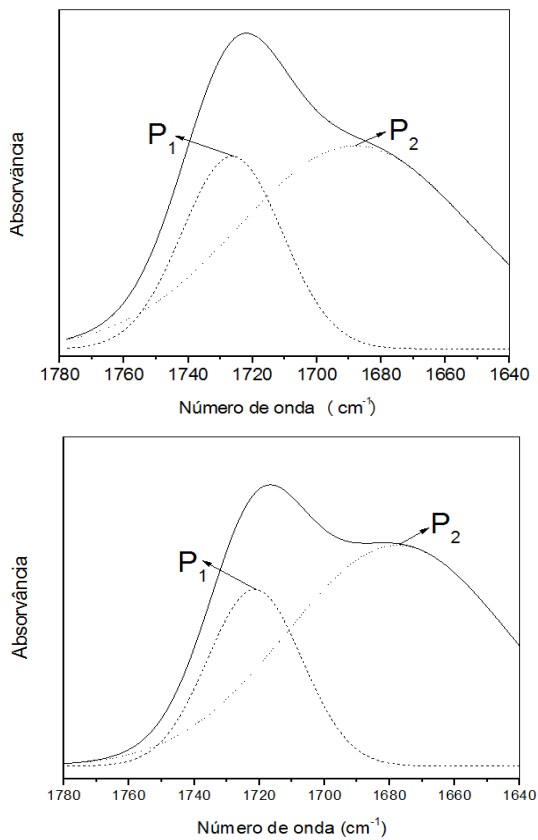


Figura A2 - Deconvolução das bandas de deformação do C=O para os espectros das misturas com 10 e 15% em massa de NFC.PPy, respectivamente.

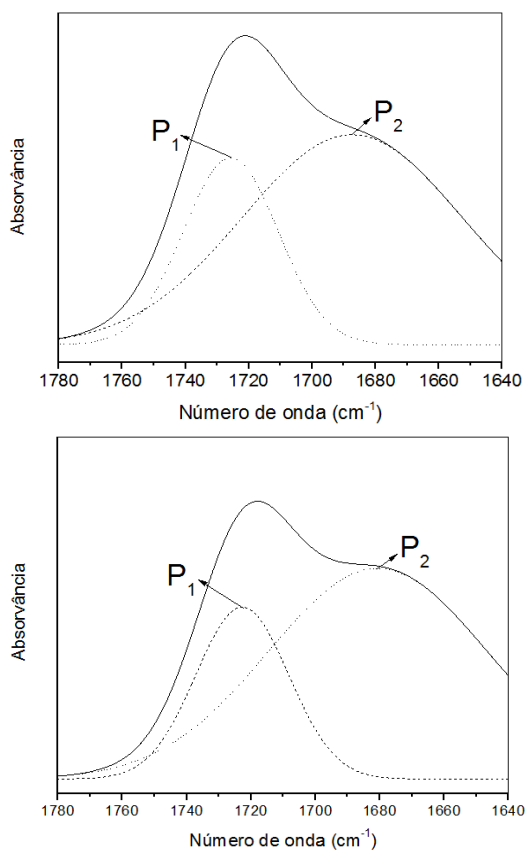
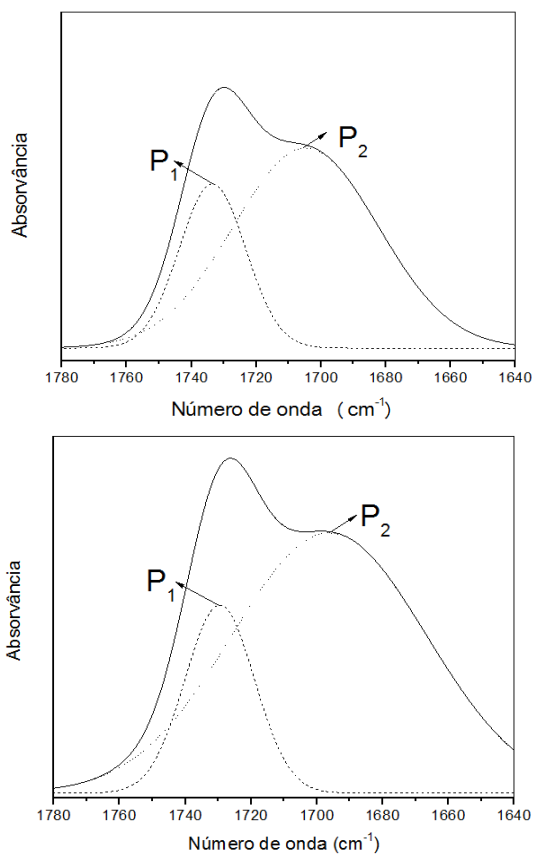


Figura A3 - Deconvolução das bandas de deformação do C=O para os espectros das misturas com 20 e 30% em massa de PPy.





## APÊNDICE B – Limiar de Percolação Elétrico

Figura B1 - Gráfico do  $\log \sigma$  versus  $\log (f-f_p)$  para as misturas de TPU/PPy.

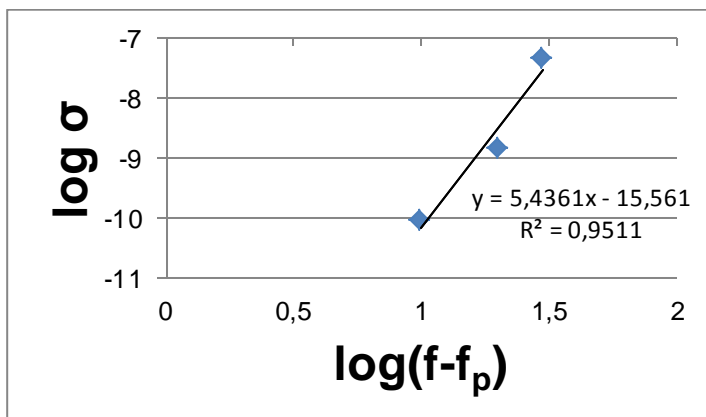


Figura B2 - Gráfico do  $\log \sigma$  versus  $\log (f-f_p)$  para as misturas de TPU/NFC.PPy.

